

하소온도변화에 따른 초음파절삭기용 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 압전 및 유전 특성

류주현^{1,2,a}, 김승원¹, 서동희², 이은섭², 최낙구³, 정희승⁴

¹ 세명대학교 전기공학과

² 울쏘 하이테크

³ 하이투모로우

⁴ 충북보건과학대학교

Piezoelectric and Dielectric Properties of PMN-PNN-PZT Ceramics for Ultrasonic Generator with Calcination Temperature

Ju-Hyun Yoo^{1,2,a}, Seung-Won Kim¹, Dong-Hi Seo², Eun-Sup Lee², Nak-Gu Choi³, and Hoy-Seung Jeong⁴

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

² Ulsoo Hitech, Cheongju 28150, Korea

³ Hitomoroo, Wonju 26354, Korea

⁴ Chungbuk Health&Science University, Cheongju 28150, Korea

(Received December 24, 2016; Revised January 9, 2017; Accepted January 18, 2017)

Abstract: In this paper, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.10}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.85}\text{O}_3$ ceramics were fabricated by the conventional solid state method to obtain excellent dielectric properties for ultrasonic generators. The effects of 2nd calcination temperature on their microstructure and piezoelectric properties were systematically investigated. The tetragonality increased in the ceramics when 2nd calcination temperature increased to the optimized temperature at 750°C. At that temperature, excellent physical properties ($d_{33}= 352$ pC/N, $\epsilon_r= 1,687$, $k_p= 0.570$, $Q_m= 1,640$) were obtained for ultrasonic generator application.

Keywords: Ultrasonic generator, Ceramic, PMN-PNN-PZT, Dielectric properties

1. 서론

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계 세라믹스는 정방정계-삼방정계의 상경계에서 강한 압전성과 높은 큐리온도를 나타낸다. PZT계 세라믹스를 사용하여 압전 정효과 및 역효

과를 이용한 트랜스듀서, 액추에이터, 필터, 초음파 소자, 압전 변압기 등 압전 세라믹스의 활용에 대한 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 그리고 Smolenskii 등은 이 PZT계 세라믹스 2성분 계에 화학적 개량을 통한 3성분 계 복합 페로브스카이트 구조에 관한 연구를 보고하였고, 4성분 계와 같은 복합 페로브스카이트 화합물에 대한 연구가 진행되어졌으며, 그로 인해 PbTiO_3 계 세라믹스도 화학적 개량을 통해 다양한 분야에서 활용되고 있다 [1-3]. 그러나 PZT계 세라믹스는 전자 세라믹스 분야에서 가장 널리 사용되고 있지만 1,000°C 부근에서

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

급격히 휘발되는 PbO로 인한 환경오염과 기본 조성의 변화로 인한 압전 특성의 저하가 문제되고 있다 [4,5].

소결온도를 낮추고 전기적 특성을 향상시키기 위한 방법 중 하나는 PZT계 압전세라믹스의 주성분에 각종 첨가제를 첨가함으로써, 유전 및 압전 특성이 크게 개선될 뿐만 아니라, 상경계 영역이 확대되므로 용도에 적합한 재료 선택의 폭이 넓어지는 장점이 있다 [6]. 또한, 조성비에 의해 유전 및 압전 특성이 변화할 뿐만 아니라, 미량의 첨가제에 따라서 특징을 개선하는 연구가 진행 중이다. 첨가제의 역할은 ABO₃의 perovskite 구조에서 압전 및 유전 특성을 향상시키는 donor (softeners) 또는 acceptors (hardeners)로서 작용하는 CuO, MnO₂, Fe₂O₃, Bi₂O₃ 등과 같은 저 용점을 갖는 불순물들을 첨가 혹은 치환함으로써 액상을 형성하여, 액상에 의한 그레인 경계에 윤활 작용으로 밀도를 치밀 화시키고, 소결 성을 향상시키는 것이다 [7]. 또한, 본 연구에서는 ABO₃ 페로브스카이트 구조에서 Columbite법으로 B site 물질을 1차로 하소한 후에 2차로 A site 물질을 첨가하여 소결하는 2단계 하소법을 채택하였다. 이 이유는 이상인 pyrochlore 상을 억제하고, 저온소결을 돕기 위해서이다 [8].

더불어, 본 실험에서는 high Power용 압전진동자에 필요로 하는 높은 전기기계결합계수(k_p)와 높은 기계적 품질계수(Q_m)를 갖는 세라믹스를 개발하기 위하여, 0.07 Pb (Mn_{1/3}Nb_{2/3})₀₃-0.10 Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})₀₃-0.83 Pb (Zr_{0.5}Ti_{0.5})₀₃ 세라믹스에 Bi₂O₃, CuO, Li₂CO₃를 소결조제로 첨가하여 저온소결 하였으며, 동시에 유전 및 압전특성을 높이고자 2차 하소온도를 변화시켜 그 물성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험은 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였으며, 실험에 사용된 조성식은 다음과 같다.

0.07 Pb (Mn_{1/3}Nb_{2/3})₀₃-0.10 Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})₀₃-0.83 Pb (Zr_{0.5}Ti_{0.5})₀₃ 조성에 따라 시료의 정확한 몰비를 10⁻⁴까지 칭량하였고, 아세톤을 분산매로 볼밀을 24시간 동안 혼합 분쇄하였으며, 80°C의 항온건조기에서 12시간 이상 건조하였다. 건조한 시료를 1,130°C에서 4시간 동안 1차 하소하여 B-Site 물질을 만든 후, A-site 물질 PbO, Fe₂O₃, WO₃를 각각 0.3 wt% 첨가하여 볼밀을 돌린 후, 건조하여, 720°C, 750°C, 780°C, 810°C, 840°C에서 2차 하소하였다. 2차 하소된 파우더에 Bi₂O₃를 0.3 wt%, CuO를 0.3 wt%, Li₂CO₃를 0.1

wt%로 소결조제를 첨가하여 24시간 동안 재혼합 분쇄하였다. 건조된 파우더에 PVA 5 wt%를 혼합하고 17Φ의 원통형 몰더로 15 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 3시간 동안 결합제를 태워버린 후, 승하강온도 3°C/min로 하여 940°C의 소결온도에서 2시간 소결하였으며 특성측정을 하기 위하여 1 mm로 연마 후 Ag 전극을 도포하고 600°C에서 10분간 열처리하였다. 제작된 시편은 120°C의 실리콘 오일에서 3 kv/mm의 직류 전계를 30분간 인가하여 분극처리하였으며 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter (Instek LCR-819)를 사용하여 1 kHz에서의 정전용량을 측정하여 유전상수를 산출하였고, Impedance Analyzer (Agilect 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 B 사이트 물질의 1차 하소를 1,130°C에서 4시간동안 하였다. 이 이유는 NiO와 Nb₂O₅가 결합하여 NiNb₂O₆ 상을 충분히 만드는 데 필요한 온도가 높기 때문이다. 이 NiNb₂O₆ 상은 pyrochlore 상을 억제시킬 수 있다. 2차 하소는 보통 하소하는 조건으로 낮은 온도로 하였다 [8].

그림 1(a)는 920°C의 소결온도에서 소성된 시편의 2차 하소온도 변화에 따라 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보이듯이 모든 시편은 pyrochlore 상이 없는 전형적인 페로브스카이트상을 나타내었다. 그림 1(b)는 시편의 확대된 X선 회절패턴을 나타내고 있다. 제작된 시편은 (002)/(200)의 분리된 피크가 관찰되었고, 2차 하소온도 증가에 따라 분리된 피크의 간격이 점점 넓어지는 것으로 보아 tetragonality (c/a)가 증가하는 경향을 나타내었다. 하소온도가 720°C, 750°C, 780°C, 810°C, 840°C로 증가함에 따라, 각각, 1.0159, 1.0167, 1.0185, 1.01636, 1.0180의 값을 보였다. 이는 NKN 논문에서 이 전에서 발표한 논문과 일치하는 경향을 나타내었다 [9].

그림 2는 2차 하소온도 증가에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 것처럼 2차 하소온도 증가에 따라 입경은 감소하는 특성을 보이고 있다. 즉, 하소온도가 720°C, 750°C, 780°C, 810°C, 840°C로 증가함에 따라, 각각 6.92 μm, 4.76 μm, 4.19 μm, 4.19 μm, 4.53 μm의 값을 보였다.

여기서, 입경이 감소한 이유는 2차 하소온도가 지나

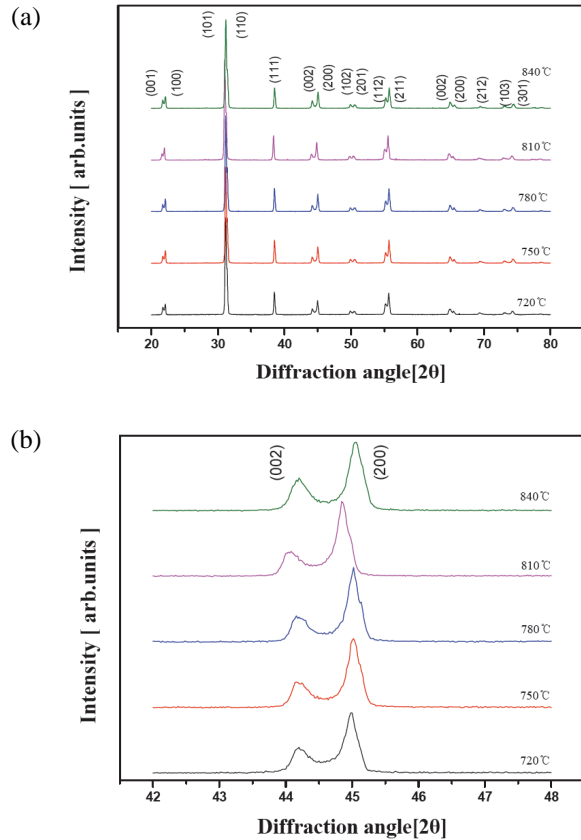


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns PMN-PNN-PZT ceramics with 2nd calcination temperature in the 2θ range of $20^\circ \sim 60^\circ$ and (b) enlarged X-ray diffraction patterns PMN-PNN-PZT ceramics with 2nd calcination temperature in the 2θ range of $42^\circ \sim 47^\circ$.

치게 높아지면 오히려 하소된 분말의 결정화가 심해져 액상형성에 방해가 받아 그레인 성장이 억제되는 것으로 생각된다.

그림 3은 2차 하소온도 증가에 따른 밀도를 나타낸 것이다. 2차 하소온도 증가에 따라 밀도는 선형적으로 감소하였다. 2차 하소온도가 720°C 일 때 시편에서 7.91 g/cm^3 로 최댓값을 나타내었다. 증가한 밀도는 저융점을 갖는 Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 의 첨가가 소결 과정에서 PbO 와 액상을 형성하여, 액상에 의한 그레인 경계에 윤활 작용을 함으로써 밀도를 치밀화시키는 효과를 가지고 있으므로, 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 2차 하소온도 증가에 따른 시편의 전기기계결합계수 k_p 를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 720°C 시편에서 최댓값 0.634 를 나타내었다. 이러한 결과는 그림 1에 나타낸 바와 같이 tetragonality (c/a)가 약

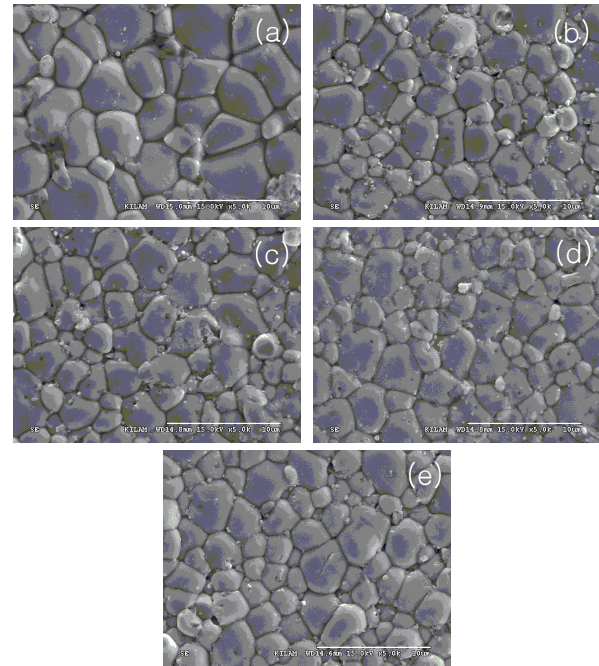


Fig. 2. The SEM micrographs of the PMN-PNN-PZT ceramics with 2nd calcination temperature : (a) 720°C , (b) 750°C , (c) 780°C , (d) 810°C , and (e) 840°C .

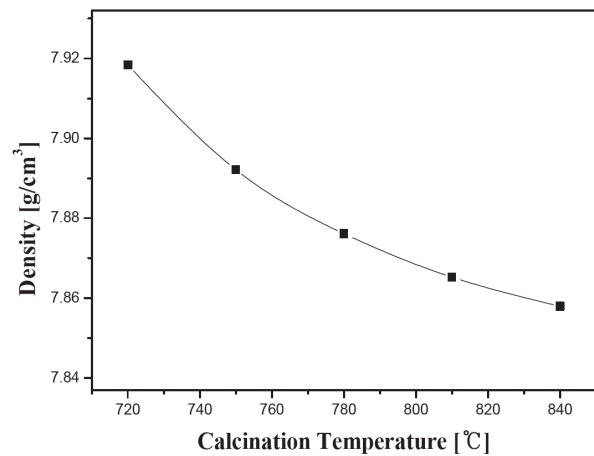


Fig. 3. Density of specimens with 2nd calcination temperature.

하고, 소결성이 좋아 밀도가 높기 때문으로 생각된다.

그림 5는 2차 하소온도가 증가함에 따른 시편의 기계적 품질계수(Q_m)을 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 750°C 일 때 1640 의 가장 큰 값을 보였다. 이러한 결과는 2차 하소온도가 증가함에 따라, tetragonality (c/a)가 증가하고, 그레인 성장이 감소하여 도메인의 움직임을

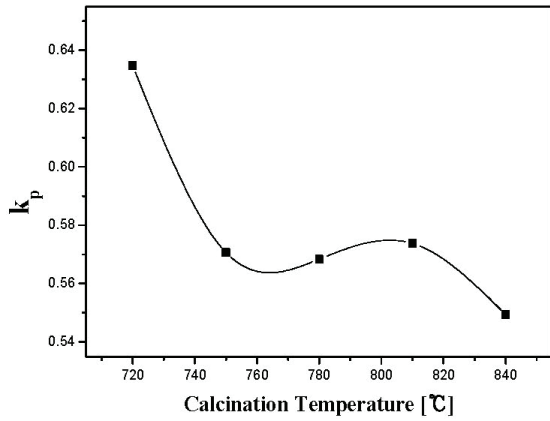


Fig. 4. Electrotechnic coupling factor (k_p) of specimens with 2nd calcination temperature.

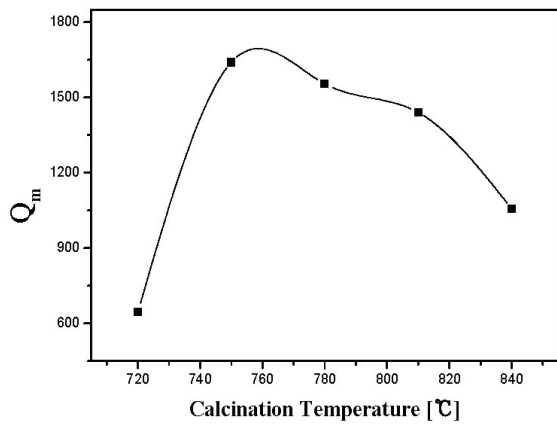


Fig. 5. Electrotechnic quality factor (Q_m) of specimens with 2nd calcination temperature.

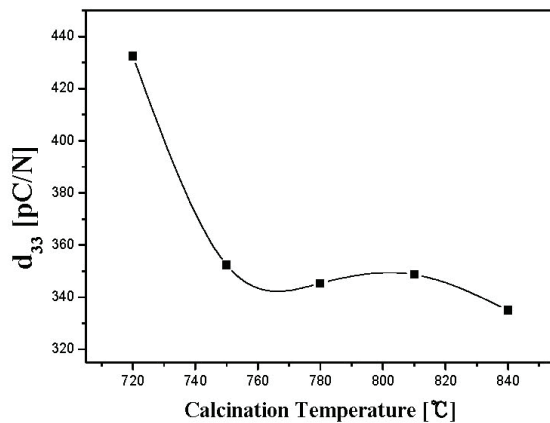


Fig. 6. Piezoelectric coefficient (d_{33}) of specimens with 2nd calcination temperature.

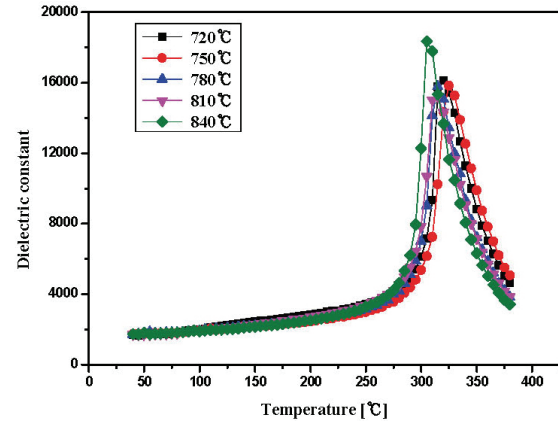


Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant and the Curie temperature (T_c) with 2nd calcination temperature.

Table 1. Physical properties of specimens with 2nd calcination temperature.

| Calcination temperature (°C) | Dielectric constant | k_p | Q_m | d_{33} (pC/N) | Density (g/cm ³) |
|------------------------------|---------------------|-------|-------|-----------------|------------------------------|
| 720 | 1,672 | 0.634 | 645 | 432 | 7.91 |
| 750 | 1,687 | 0.570 | 1,640 | 352 | 7.89 |
| 780 | 1,700 | 0.568 | 1,553 | 345 | 7.87 |
| 810 | 1,694 | 0.573 | 1,440 | 348 | 7.86 |
| 840 | 1,695 | 0.549 | 1,056 | 335 | 7.85 |

억제하여 기계적 품질계수가 증가한 것으로 사료된다.

그림 6은 2차 하소온도가 증가함에 따른 시편의 압전상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 2차 하소온도가 증가함에 따라 압전상수는 점차 감소하였다.

이 역시, tetragonality (c/a)가 증가한 것과 하소된 분말의 결정화가 심해지며 액상형성에 방해가 받아 그레인 성장이 감소하여 도메인 스위칭이 어렵기 때문으로 생각된다.

그림 7은 2차 하소온도변화에 따른 시편의 유전상수의 온도 의존성과 큐리온도(T_c)를 나타낸다. 하소온도가 증가할수록 큐리온도(T_c)는 높은 온도 범위 쪽으로 이동하다가 다소 감소되는 경향을 나타내었다.

표 1은 2차 하소온도변화에 따른 시편의 물성 특성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 저온 소결이 가능한 초음파 절삭기용 진동자에 적용하기 위한 압전세라믹스를 개발하기 위하여 0.07 Pb (Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.10 Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.83 Pb (Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 조성에 2차 하소온도를 변화를 주어 시편을 제작하고 실험을 통하여 2차 하소 온도가 세라믹의 미세구조와 압전 및 강유전 특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 2차 하소 온도가 증가할수록 밀도는 감소하였고, 그레인 크기 또한 감소하였다.
2. 2차 하소 온도가 증가할수록 d₃₃, k_p는 감소하였다.
3. 기계적 품질계수(Q_m)는 2차 하소 온도가 750°C일 때 1.640으로 매우 큰 값을 나타내었으며, 하소온도가 증가함에 따라 점차 감소하였다.
4. 2차 하소 온도가 750°C일 때, d₃₃=352 pC/N, ε_r=1.687, k_p=0.570, Q_m=1.640이었다.

따라서 2차 하소 온도가 750°C일 때 압전 d상수와 기계적 품질계수(Q_m)가 매우 높아 전계에 의한 변위를 크게 할 수 있고, 발열에 의한 온도상승을 억제시킬 수 있기 때문에 외과수술용 초음파 절삭기용 조성으로 적합할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 2015년도 경제협력개발기구 산업육성사업과제 “냉각 장치를 구비한 외과수술용 초음파 절삭기 및 핸드피스 개발”에 관한 지원으로 이루어졌음.

REFERENCES

- [1] J. H. Yoo, Y. H. Lee, D. H. Kim, I. H. Lee, J. S. Kwon, and D. S. Paik, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **21**, 126 (2008).
- [2] D. H. Lee, S. H. Lee, S. P. Nam, and Y. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **59**, 11 (2010).
- [3] I. Y. Kang, I. T. Seo, Y. J. Cha, J. H. Choi, S. Nahm, T. H. Sung, and J. H. Paik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2381 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.030>]
- [4] F. Gao, R. Hong, J. Liu, Z. Li, and C. S. Tian, *Ceram. Int.*, **35**, 1863 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.029>]
- [5] X. Chao, Z. Yang, X. Huang, D. Ma, and J. Zeng, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1283 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.02.012>]
- [6] L. Hui, Y. Zupei, W. Lingling, and C. Yunfei, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 638 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.024>]
- [7] F. Li, D. Xiao, J. Wu, Z. Wang, C. Liu, and J. Zhu, *J. Ceram. Int.*, **40**, 14601 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.045>]
- [8] C. M. Ra and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 159 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.3.159>]
- [9] M. H. Park, K. S. Lee, J. H. Yoo, and W. S. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 104 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.2.104>]