

고에너지 밀링에 따른 PMN-PNN-PZT 세라믹의 유전 및 압전 특성

이유형, 류주현, 백동수*
 세명대학교, 고려대학교*

Piezoelectric and Dielectric Properties of PMN-PNN-PZT Ceramic according to the High Energy Ball Milling

Yu-hyong Lee, Ju-hyun Yoo, Dong soo Paik*
 Semyung Unit., Korea Unit.*

Abstract: In this study, in order to develop the multilayer piezoelectric actuator and ultrasonic resonator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated by the variations of ball size at sintering temperature of 900°C and their piezoelectric and dielectric characteristics were investigated as a function of the variations of ball size. When the ball size was 3mmφ, density, dielectric constant(ϵ_r), electromechanical coupling factor(kp) and piezoelectric d constant(d_{33}) were increased. At the ball size of 3mmφ, the specimen showed the optimum values of density=7.909g/cm³, kp=0.592, Qm=1292, d_{33} =368pC/N, ϵ_r =1502, respectively.

Key Words : High Energy Ball mill, Ball size, Mechanochemical effect

2. 실험

1. 서론

PZT 압전 세라믹스 제조기술의 급속한 발전으로 기계, 전자뿐만 아니라 휴대용 전자기기의 초소형 적층형 압전 모터 및 압전변압기 같은 고품질 압전소자의 개발에 있어 특히, 소자의 소형화에 따라 나노크기의 분말제조가 연구의 주류를 이루고 있다.

나노크기 PZT 분말제조를 위한 연구방법으로 화학적 공침법, 졸겔법, 수열반응 그리고 고에너지 볼밀법등의 방법등이 사용되고 있지만, [1] 기계적으로 분말을 활성화하여 저온소결이 가능한 세라믹스를 개발하기 위한 가장 효과적인 방법으로는 분말의 체적을 감소시키는 고에너지 볼밀이라 할 수 있다[2].

고에너지 볼밀을 이용한 볼밀링은 원료의 변형, 파괴 등과 같은 원료의 물리적 변화 뿐만 아니라 원료를 구성하는 원자/분자 구조에 영향을 미쳐 원료의 화학적 특성의 변화를 유발한다. 이러한 화학적 특성의 변화는 이종 원료간의 화학 반응성을 향상시켜 밀링 중에 새로운 화학종의 생성을 유발하게 되는데, 이러한 현상을 mechanochemical 효과라 한다. 이러한 mechanochemical 효과는 나노 분말 입자의 제조뿐만 아니라, 분자설계, 재료합성, 자원처리 및 리사이클링 등에도 그 적용이 시도되고 있다. 이러한 mechanochemical 효과를 이용하여 분말을 미세화 함으로써 저온 소결과 재료특성 향상을 기대해 볼 수 있다.

따라서, 이번 연구에서는 우수한 압전 특성을 가진 PMN-PNN-PZT 조성을 가지고 시편을 제작하였으며, 고에너지 밀링변화에 따라 압전 및 유전특성을 조사하였다.

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.02}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.12}(Zr_{0.49}Ti_{0.51})_{0.86}O_3+0.1wt\%MnO_2+0.2wt\%Fe_2O_3+sintering\ aids[Li_2CO_3+La_2CO_3+ZnO]$

98%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 칭량 하였고, PbO를 제외한 B-site 물질은 아세톤을 분산매로 하여 3φ zirconia ball을 사용하여 24시간동안 1차 볼밀링 하였다. 1차 볼밀링 후 건조된 시료는 1050°C에서 4시간 하소였다. 하소된 시료는 PbO를 첨가하여 24시간동안 2차 볼밀링 하였고, 2차 볼밀링 된 시료는 750°C에서 2시간 하소하였다.

하소된 시료는 Na₂CO₃-Li₂CO₃-ZnO를 소결조제로 첨가하여 24시간동안 3차 볼밀링 하였다. 건조된 시료는 알코올을 분산매로 하여 300rpm으로 9시간동안 Ball크기를 1, 3, 1&3mmφ으로 변화를 주어서 고에너지 4차 볼밀링 하였다. 건조된 시료에 PVA(5wt%수용액) 5wt%를 첨가 후, 21mm φ 몰더로 1ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 650°C에서 번아웃시킨 뒤, 900°C의 온도에서 2시간 소결한 후, 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120°C의 절연유 속에서 3kV/mm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 재특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCRmeter(ANDO AG-4304)를 사용하였고, 또한 IRE규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진 저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm)를 산출하였고, d33-meter(APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 Ball크기 변화에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. Ball크기가 3mm ϕ 일 때 밀도는 7.909g/cm³으로 최대값을 나타내었으며, 1, 1&3mm ϕ 로 ball크기를 변화시켰을 때 밀도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 3mm ϕ Ball의 경우 밀링시 충돌에너지가 상대적으로 커져 입자의 크기를 작게 해주고 소결성을 촉진시키는 것으로 사료된다.

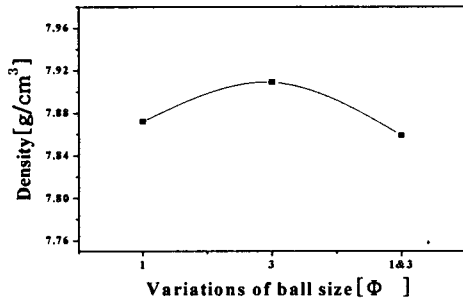


그림 1. Ball크기 변화에 따른 시편의 밀도.

그림2는 Ball크기 변화에 따른 시편의 전기기계결합계수 k_p 를 나타내었다. 전기기계결합계수는 Ball크기가 3mm ϕ 일 때 0.592으로 최대값을 보이고 1, 1&3mm ϕ 에서 감소하는 경향을 보였다.

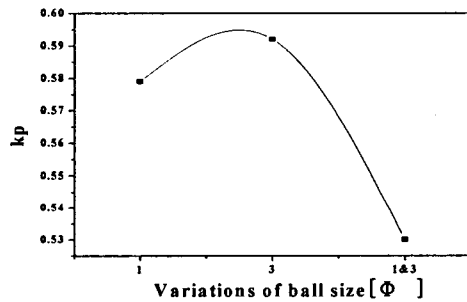


그림 2. Ball변화에 따른 시편의 전기기계결합계수.

그림3은 Ball 크기 변화에 따른 시편의 기계적 품질 계수 Q_m 를 나타내었다. 3, 1, 1&3mm ϕ 의 ball크기순으로 기계적 품질계수 값은 감소하였다. 이는 밀도에서 알 수 있듯이 1&3, 1, 3mm ϕ 의 순으로 갈수록 충격에너지가 상대적으로 커져 분쇄에너지 효과가 증가 된 것으로 사료된다.

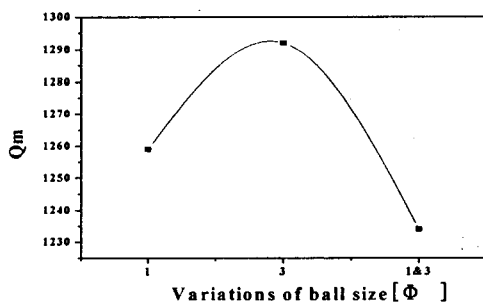


그림 3. Ball변화에 따른 시편의 기계적품질계수.

그림4는 Ball크기 변화에 따른 시편의 유전상수 및 압전 상수를 나타내었다. 압전 상수(d_{33})는 전기기계 결합 계수의 경향과 일치한다. 압전상수 또한 3mm ϕ 의 Ball에서 368pC/N으로 최대값을 보였다. 그리고 유전상수는 Ball크기가 1&3mm ϕ 일 때 1623으로 최대값을 나타내었다.

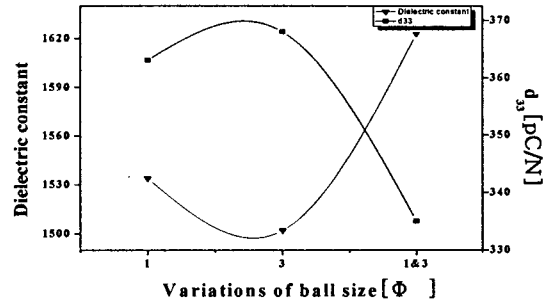


그림 4. Ball변화에 따른 시편의 기계적품질계수.

4. 결론

본 연구에서는 분말을 미세화 함으로써 저온 소결과 재료특성을 향상시키기 위하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스를 고에너지 볼밀의 Ball크기를 변화주어 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ball 크기가 3mm ϕ 일 때 밀도는 7.909g/cm³으로 최대값을 나타내었고 1, 1&3mm ϕ 의 크기순으로 감소하였다.
2. Ball 크기가 3mm ϕ 일 때 밀도, 전기기계결합계수, 기계적품질계수, 유전상수, 압전상수가 각각 7.909g/cm³, 0.592, 1292, 368pC/N, 1502의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 과학재단에서 시행하는 특정기초사업(과제번호: R01-2006-000-10120-0)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. J. Myoung, B. K. Koo, "Preparation and Piezoelectrical Properties of PMN-PZT Ceramics Prepared by High-Energy Ball Milling" Journal of the Korean Ceramic Society Vol.42, No.10, pp 685-690, 2005.
- [2] J. S. Lee, M. S. Choi, N. V. Hung, Y. S. Kim, I. W. Kim, E. C. Park, S. J. Jeong, J. S. Song, "Effects of energy ball-milling on the sintering behavior and piezoelectric properties of PZT-based ceramics" Ceramics International 33, 1283-1286, 2007.