

압전복합센서용 PZT 세라믹스의 미세구조 및 압전특성에 미치는 Cr₂O₃ 와 Nb₂O₅ 첨가효과

백중후^a, 엄형근, 임은경, 김창일, 이미재, 최병현, 김세기
요업기술원

Effect of Cr₂O₃ and Nb₂O₅ Additives on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics for Piezoelectric Composite Sensor

Jong-Hoo Paik, Heyung-Keun Eom, Eun-Kyeong Lim, Chang-IL Kim, Mi-Jae Lee,
Byung-Hyun Choi, and Sei-Ki Kim
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)

Abstract : 본 연구에서는 Cr₂O₃ 와 Nb₂O₅ 를 첨가한 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ 세라믹스에서 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 소결 및 압전, 유전특성을 조사하였다. Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ + 0.2 wt% Cr₂O₃ + x wt% Nb₂O₅ 에서 Nb₂O₅ (0 ~ 2wt.%) 의 첨가량에 따른 압전, 유전특성 및 미세구조에 관해 연구하였다. 본 조성에서 Nb₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 입경의 크기는 증가하였으며, 0.5 wt% Nb₂O₅ 첨가조성에서 4 ~ 5µm의 최대 평균입경을 보이다가 그 이상의 첨가 조성에서 급격히 감소하였다. 유전상수와 k_p 는 Nb₂O₅ 첨가량이 1.0 wt% 조성까지 증가하였다가 그 이상 조성에서 감소하였다. Nb₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 삼방정(rhombohedral)구조에서 정방정(tetragonal)구조로 상전이 일어났으며, 본 조성의 상경계 영역인 0.5 wt% 조성에서 ε_r = 730, k_p = 0.72, d₃₃ = 450, g₃₃ = 70의 우수한 압전 특성을 나타내었다. 이러한 조성은 접촉센서용 복합압전소재의 실용가능성을 제시하였다.

Key Words : piezoelectric, composite, sensor, actuator, piezoelectric constant, MPB

1. 서론

압전 세라믹 재료는 압전 계수가 크고 전기기계결합계수 등이 우수하여 에너지 변환소자로서 널리 응용되고 있다. [1] 그러나 이러한 압전 세라믹 소재는 압전 특성이 우수한 반면 밀도가 크고 유연성이 없어 취성 파괴가 잘 일어나는 단점을 가지고 있다. 이러한 단일상이 가지고 있는 단점을 보완하기 위하여 밀도가 작고 유연성이 좋은 고분자(polymer)와 압전 세라믹스를 복합화하려는 시도가 많은 연구자들에 의해서 이루어 졌다.

1978년 Newnham은 압전 능동상(piezoelectric active phase)인 세라믹스와 비압전상(nonpiezoelectric phase)인 고분자와의 복합화 제조시 이 두 상간의 연결 상태, 즉 결합 차원(connectivity)에 의해 복합재료를 10가지로 분류하였으며 이러한 연결성중에서 3-3, 1-3, 0-3 연결성을 갖는 복합체가 많이 연구되고 있다. [2] Hydrophone, 의료 진단용 탐촉자, 진동센서, Sonar등에 응용되는 압전복합소재에서는 압전상수(d₃₃)와 전압계수(g₃₃)가 크고 음향임피던스를 낮추기 위해서 유전상수가 작을수록 유리하다. 따라서 본 연구에서는 0-3 연결성을 갖는 접촉센서용 압전복합체를 제작하기 위해서 압전특성이 우수한 조성을 연구하고자 하였다. 이때 사용한 조성은 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ + 0.2 wt% Cr₂O₃ 세라믹스에, 압전정수와 전기기계결합계수를 증가시키기 위해서 Nb₂O₅ 를 첨가제로 사용하여 첨가량에 따른 압전 및 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 출발물질로 사용한 분말원료는 PbO (Aldrich, 99.9%), Nb₂O₅ (Aldrich, 99.9%), Cr₂O₃ (고순도 화학, 99.9%), ZrO₂ (Aldrich, 99%), TiO₂ (고순도 화학, 99.9%)이며, 전자 저울을 사용하여 평량하였다. 평량한 분말의 혼합은 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 36시간 하였다. 혼합된 시료는 850℃에서 2시간 하소하였으며, 하소분말은 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 48시간을 분쇄하였다. 이를 일축 성형하여 지름 13mm인 disc 시편을 만들었다. 성형시편들은 1150℃에서 2시간 동안 소결하였으며, 소결된 시편 silver paste를 이용하여 550℃에서 소부하여 형성하였으며, 전극 처리된 시편은 2.5KV/mm의 직류 전류계를 15분 인가하여 분극처리 하였다. 소결시편의 상 합성과 결정구조 등은 XRD(Mac Science KFX-987228 -SE)로 분석하였으며, 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM- Topcon SM-300)으로 분석하였다. 전기적 특성은 IRE standard에 근거하여 Impedance Analyzer(Agilent, 4294A)를 이용하여 공진-반공진법으로 측정, 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O₃ + 0.2 wt% Cr₂O₃ + x wt% Nb₂O₅ (x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 조성에서의 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 X-선 회절 결과를 나타내었다.

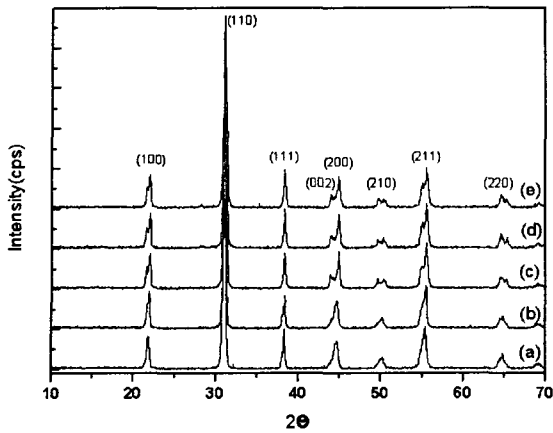


그림 1. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 의 X선 회절패턴, (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$.

본 실험결과를 보면 $x=1.0$ 조성부근에서 회절선이 분리되는 것을 알 수 있으며, 이 영역이 압전특성 향상에 영향을 주는 것으로 알려져 있는 상경계(Morphotropic Phase Boundary)영역임을 알 수 있다. Nb_2O_5 첨가량이 증가함에 따라 상방정(rhombohedral)구조에서 정방정(tetragonal)구조로 상전이 일어났으며, 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 2차 상인 pyrochlore($2\theta = 28^\circ$ 부근에서 관찰) 상은 전체조성에서 관찰되지 않았다.

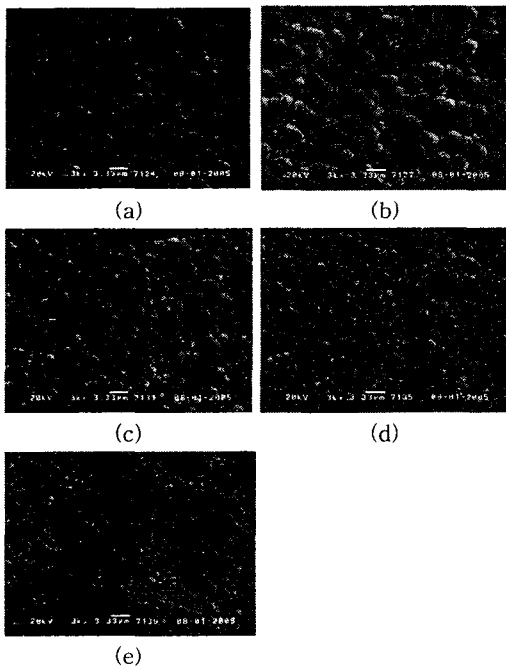


그림 2. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 의 SEM 사진, (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$.

그림 2는 1150°C 에서 2시간 소결한 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$

+ 0.2 wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)조성에서의 Nb_2O_5 첨가량에 따른 주사전자 현미경(SEM) 사진이다. 그림 2에 나타난 바와 같이 Nb_2O_5 첨가량이 증가함에 따라 입경의 크기는 증가하였으며, Nb_2O_5 첨가량이 증가함에 따라 입경의 크기는 증가하였으며, 0.5 wt% Nb_2O_5 첨가조성에서 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 의 최대 평균입경을 보이다가 그 이상의 첨가조성에서 급격히 감소하였다.

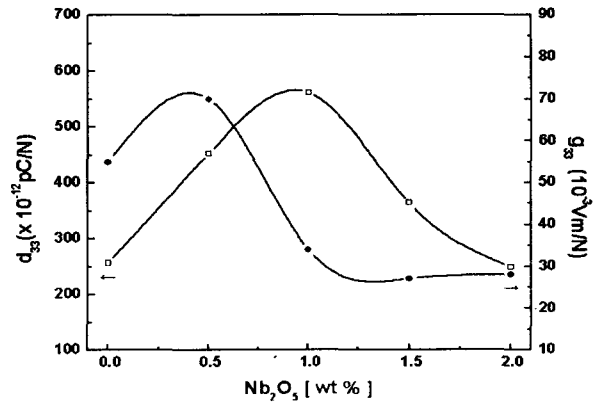


그림 3. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 의 압전정수(d_{33} , g_{33}), (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2.0$.

그림 3은 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 의 압전정수(d_{33} , g_{33})를 나타낸 것이다. 압전상수(d_{33})는 Nb_2O_5 첨가량이 1.0 wt% 조성에서 최대값을 나타내었으며, 그 이상에서 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 전압상수(g_{33})는 0.5 wt% 조성에서 70의 최대값을 나타내었으며, 이것은 이조성에서 유전상수가 작은 것에 기인한다.

4. 결론

본 연구에서 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + x \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 조성에서 x 에 따른 압전 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 + 0.2 \text{ wt\% Cr}_2\text{O}_3 + 1.0 \text{ wt\% Nb}_2\text{O}_5$ 조성이 상 경계임을 확인하였으며, 이 조성에서 ϵ_r , K_p , d_{33} 값이 최대값을 나타내었다.
2. 1150°C 에서 소결한 조성에서 $\epsilon_r = 730$, $k_p = 0.72$, $d_{33} = 450$, $g_{33} = 70$ 의 우수한 특성을 나타내었다.
3. 개발된 조성을 가지고 접촉센서용 복합압전소재의 실용가능성을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Gene H. Haertling "Ferroelectric Ceramics : History and Technology" J. Am. Soc. 82[4] p. 797-818, 1999.
- [2] Newnham "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric composite" Mat.Res.Bull., Vol. 3, p. 525, 1978.