

Effects of High Energy Ball Milling on the Piezoelectric Properties of Lead-free $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ Ceramics

Young-Hyeok Kim, Dae-Young Heo, Weon-Pil Tai[†], and Jae-Shin Lee*

Ulsan Fine Chemical Industry Center, Ulsan 681-340, Korea

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received May 22, 2008; Accepted June 11, 2008)

고에너지 볼 밀링을 이용한 $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ 무연 압전 세라믹스의 특성

김영혁 · 허대영 · 태원필[†] · 이재신*

(재)울산산업진흥테크노파크 울산정밀화학사업단

*울산대학교 첨단소재공학부

(2008년 5월 22일 접수; 2008년 6월 11일 승인)

ABSTRACT

Lead-free $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ piezoelectric ceramics have been synthesized by conventional sintering process and then investigated on the sintering and piezoelectric properties by high energy ball milling (HEBM) treatment. The powders milled for different time are characterized by XRD, FE-SEM. The powders are pressed into a pellet and sintered. It is found that the piezoelectric properties of sintered specimens are strongly dependent on the milling time. The piezoelectric properties are enhanced by high energy ball milling treatment. The planer electromechanical coupling factor (k_p) and piezoelectric constant (d_{33}) of a specimen sintered at 1050°C are 0.44 and 267 pC/N, respectively.

Key word: Lead-free, High energy ball milling, $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$

1. 서 론

우수한 압전 및 유전특성을 가지는 PZT계 세라믹은 초음파센서, 압전변압기, 액추에이터, 필터, 레조네이터와 같은 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다.¹⁻³⁾ 그러나, PZT계 압전세라믹스는 60 wt% 이상 PbO가 함유되어 있기 때문에 1000°C 이상에서 소결시 다량의 PbO가 휘발되는 현상 때문에 조성의 변동이 생겨 재현성이 어려우며 또한 이를 방지하기 위하여 과잉 PbO를 첨가시키기 때문에 환경오염뿐만 아니라, 경제적 측면에서도 많은 문제점을 가지고 있어 최근에는 납을 함유하지 않은 무연 압전세라믹 개발에 많은 연구가 진행되고 있다.⁴⁾ 현재 무연 세라믹에는 텅스텐-브론즈형, 비스무스 레이어형, 페로브스카이트형 등이 연구되고 있으며, 그 중 페로브스카이트 구조를 가지는 $(Na, K)NbO_3$ (이하 NKN)계 세라믹스는 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성으로 주목 받고 있다.⁵⁻⁷⁾ 그러나 NKN계는 출발원료인 Na와 K가 조해성이

큰 물질이어서 일반적인 방법으로 제조시 낮은 압전 특성을 갖는다. 이를 개선하기 위한 방법으로 NKN계 세라믹에 첨가물에 따른 조성변화와 공정개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 보고된 조성변화 연구로 $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $LiSbO_3$ 를 첨가하여 NKN 세라믹의 압전 특성을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있으며 최근 Saito는 높은 압전 특성($d_{33}=300$ pC/N, $k_p=0.42$)을 가지는 조성 $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ 을 발표하였다. 공정연구로는 Hot-press, SPS(Spark plasma sintering), RGTT(Reactive Templated Grain Growth)와 같은 방법을 사용하여 압전 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹²⁾ 그러나 이러한 제조방법은 무연 세라믹스의 대량 생산 과정에 어려운 문제를 가지고 있어 산업에 적용시 비용이 많이 드는 문제를 안고 있다. 경제적산업적 관점에서 볼 때 고상반응법이 가장 바람직한 제조 방법이다.^{12,13)}

따라서 본 연구에서는 고에너지 볼 밀링 장치(High Energy Ball milling)를 이용하여 출발원료의 입도 크기를 미세화하여 $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ 무연 압전 세라믹의 소결 및 압전 특성을 연구하였다.

[†]Corresponding author : Weon-Pil Tai

E-mail : wptai@utp.or.kr

Tel : +82-52-219-8751 Fax : +82-52-219-8709

2. 실험 방법

본 실험은 일반적인 고상반응법으로 시편을 제조하였다. K_2CO_3 (99%), Na_2CO_3 (99%), Nb_2O_5 (99.95%), Ta_2O_5 (99.9%), Li_2CO_3 (99.9%), Sb_2O_5 (99.9%) 원료 분말을 이용하여 조성식에 따라 시료를 정확한 몰비에 맞게 10^{-4} g까지 평량 하였으며, 에탄올, 볼, 분말을 3:3:1 비율로 혼합을 하였다. 이때 사용된 볼은 3 mm 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합분쇄 하였으며, 혼합 분쇄한 시료를 $100^\circ C$ 에서 24시간 건조시킨 후 $850^\circ C$ 에서 5시간 하소하였다. 하소된 분말을 에탄올, 볼, 분말을 3:3:1 비율로 혼합하여 고에너지 볼 밀링 장비(PM-400)를 이용하여 300 rpm에서 30, 60, 90, 120, 240 min 볼 밀링 하였다. 미세분말을 얻은 후 PVA 5 wt%를 첨가하여 15 mm 원형몰드에 장입하고 200 kgf/cm^2 를 인가하여 성형체를 얻었다. 성형된 시편은 $550^\circ C$ 에서 2시간 burn-out 하였고, $1050^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 0.6 mm의 두께로 연마한 후 Ag 전극을 양면에 도포하여 $700^\circ C$ 에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 $150^\circ C$ 의 실리콘 오일에서 30분 동안 DC 3 kv/mm 전계를 가하여 분극 하였다. 분극된 시편을 24시간 경과 후 Impedance analyzer(Agilent 4294A)를 이용하여 주파수 및 임피던스를 측정하였고, 압전상수 측정 장치(PM-100)를 이용하여 압전 상수를 측정하였다. 평균 입경은 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조에서 linear-intercept method로 사진위

에 임의로 직선을 그어 입계와의 교차점 갯수를 직선길이에 나누어 주고 1.56을 곱하여 구하였다.¹⁴⁾ 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Supra 40)과 XRD(X-ray diffraction, D/MAX 2500-V/PC)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $850^\circ C$ 에서 5시간 하소 후 밀링 방법에 따른 $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ (이하 NKNT-LS) 무연 압전 세라믹 분말의 입도를 보여주고 있다. Fig. 1의 (a)는 일반적인 세라믹 공정으로 제작된 세라믹의 입도 분포를 보여 주고 있으며 (b)~(f)는 고에너지 볼 밀링시간(30, 60, 90, 120, 240 min)에 따른 입도 분포를 보여주고 있다. 일반적인 세라믹 공정으로 제작된 분말의 입도 분포와 고에너지 볼 밀링으로 제작된 분말의 입도 분포와 크기는 비슷한 형태를 보여 주고 있다. 하지만 고에너지 밀링시간이 길어질수록 작은 입자들이 더 많이 나타나는 것을 Fig. 1의 입도 분포를 통해 알 수 있다.

Fig. 2는 NKNT-LS 압전 무연세라믹스를 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 300 rpm에서 볼 밀링 시간(0, 30, 60, 90, 120, 240 min)에 따른 평균 분말 입도를 보여주고 있다. 볼 밀링 시간이 길어질수록 NKNT-LS 압전 세라믹스의 평균 분말 입도가 작아지는 것을 알 수 있다. 볼 밀링 시간이 60분까지는 분말의 입도가 크게 변하지 않았

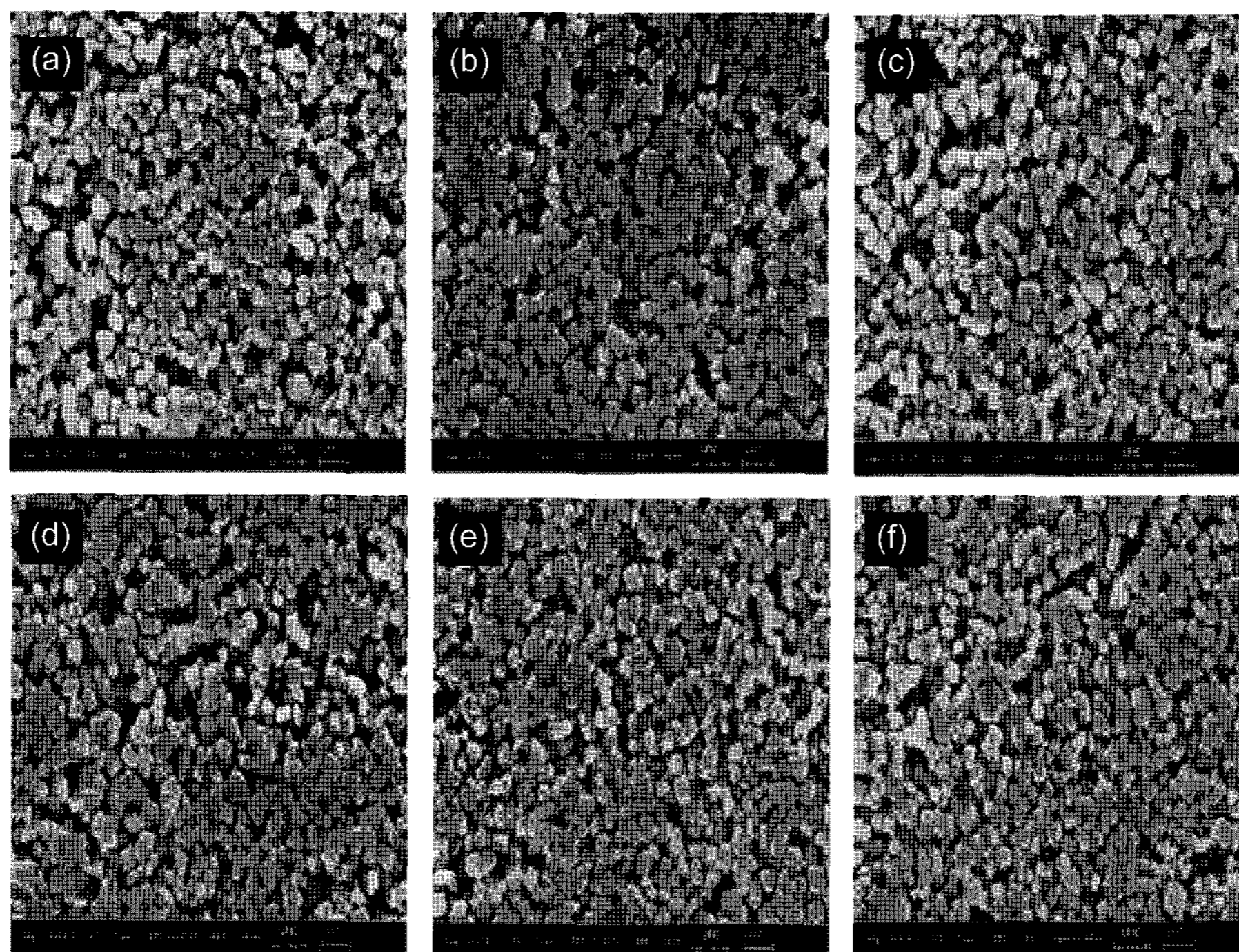


Fig. 1. SEM images of NKNT-LS ceramic powders: conventional process(a) and high energy ball milling process(30 min(b), 60 min(c), 90 min(d), 120 min(e), and 240 min(f)).

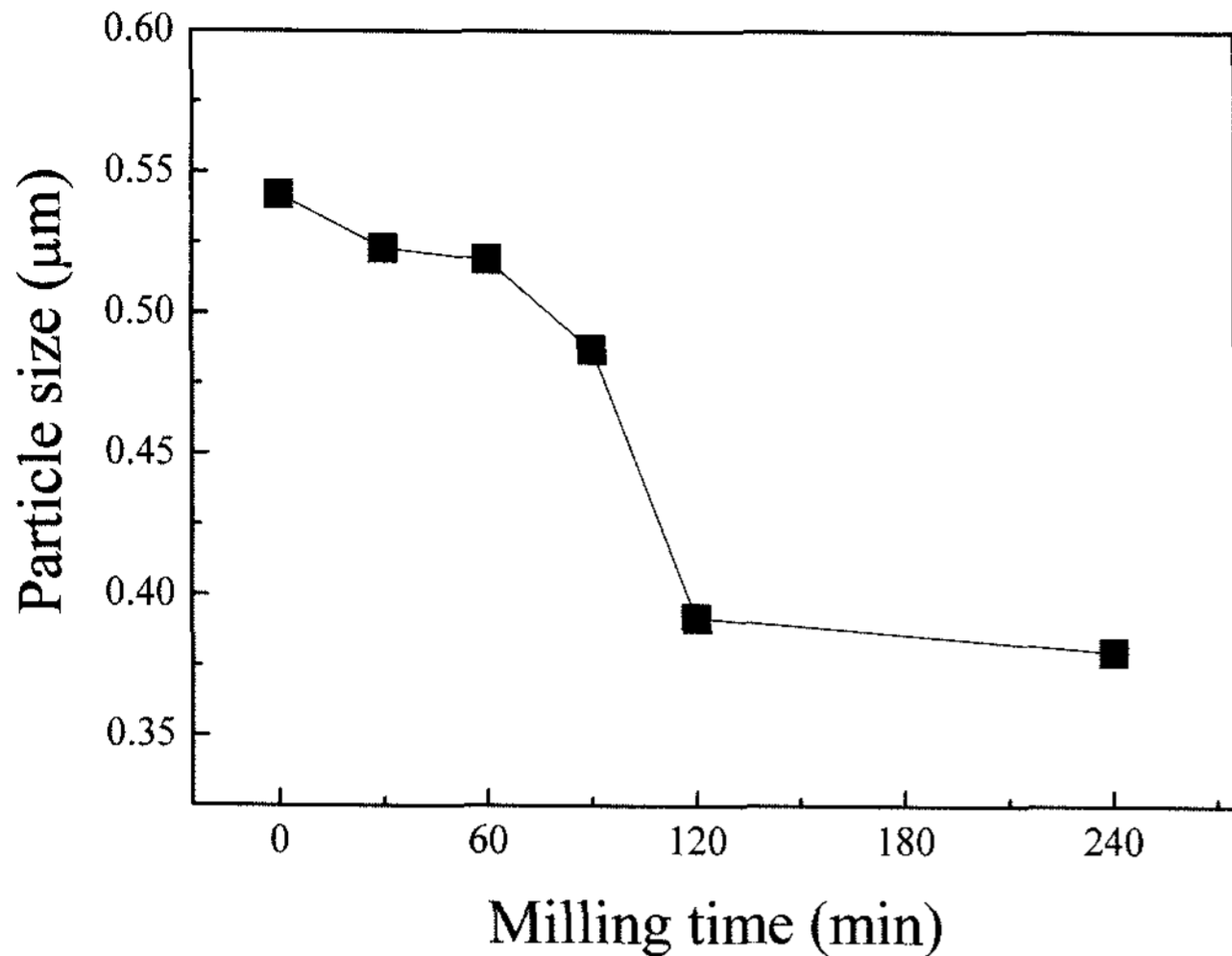


Fig. 2. Average particle size of NKNT-LS ceramics as a function of milling time.

지만 밀링시간이 길어질수록 분말 입도가 점점 작아져 240분 볼 밀링을 했을 때 $0.380\ \mu\text{m}$ 로 일반적인 방법으로 제작된 분말 입도 $0.54\ \mu\text{m}$ 보다 1.4배나 작은 분말을 얻을 수 있었다. 최근 소결성을 높이기 위한 방법으로 입도를 작게 하여 소결성을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁶⁾ 이는 분말의 입도가 작아지면 분말의 비표면적이 넓어지기 때문이다. 결국 표면에너지가 증가하면 소결성이 개선되고 압전 특성이 향상된다. 분말 입도는 고

에너지 밀링시간이 길어질수록 미세화 되며 이러한 분말을 이용하여 제작된 소결체의 소결 밀도와 압전 특성은 향상되었다.

Fig. 3은 1050°C 에서 4시간 동안 소결한 NKNT-LS 압전 세라믹 시편의 고에너지 볼 밀링 시간에 따른 표면의 미세구조를 주사전자 현미경을 통해 관찰한 것이다. 그림 (a)는 일반적인 세라믹공정으로 제작된 시편의 미세구조를 보여주고 있다. Grain이 크지만 grain 분포는 불균일하다. 그림(b)~(f)는 고에너지 볼 밀링을 30~240분 하였을 때의 미세구조를 보여주고 있다. 평균 grain 크기를 계산하여 보면 일반적으로 제작된 NKNT-LS 압전 세라믹의 평균 입도는 $0.80\ \mu\text{m}$ 이고 고에너지 볼 밀링을 30, 60, 90, 120, 240분 행한 시편의 평균 grain 크기는 각각 $0.78, 0.73, 0.68, 0.61, 0.60\ \mu\text{m}$ 이다. 또한 소결 밀도를 측정 한 결과, 일반적인 방법으로 제작된 시편의 경우 소결밀도가 $4.50\ \text{g/cm}^3$ 이고 고에너지 볼 밀링을 30, 60, 90, 120, 240분 하였을 때 소결 밀도는 각각 $4.57, 4.58, 4.58, 4.59, 4.59\ \text{g/cm}^3$ 로 증가하였다. 즉 밀링시간이 60분까지는 일반적인 방법으로 제작된 NKNT-LS 압전 세라믹스의 미세구조와 유사하기 때문에 고에너지 볼 밀링효과가 작다. 그러나 그림 (d), (e), (f)와 같이 볼 밀링 시간이 90분 이상이 되면 grain 크기가 점점 작아지는 것을 알 수 있고 입도 분포 또한 밀링 시간이 증가 할수록 더 균일한 형태를 보여주며 소결 밀도도 향상됨을 알 수 있다. 고에너지 볼 밀링을 통해 얻은 미세 분말을 이용하여 제작한 시

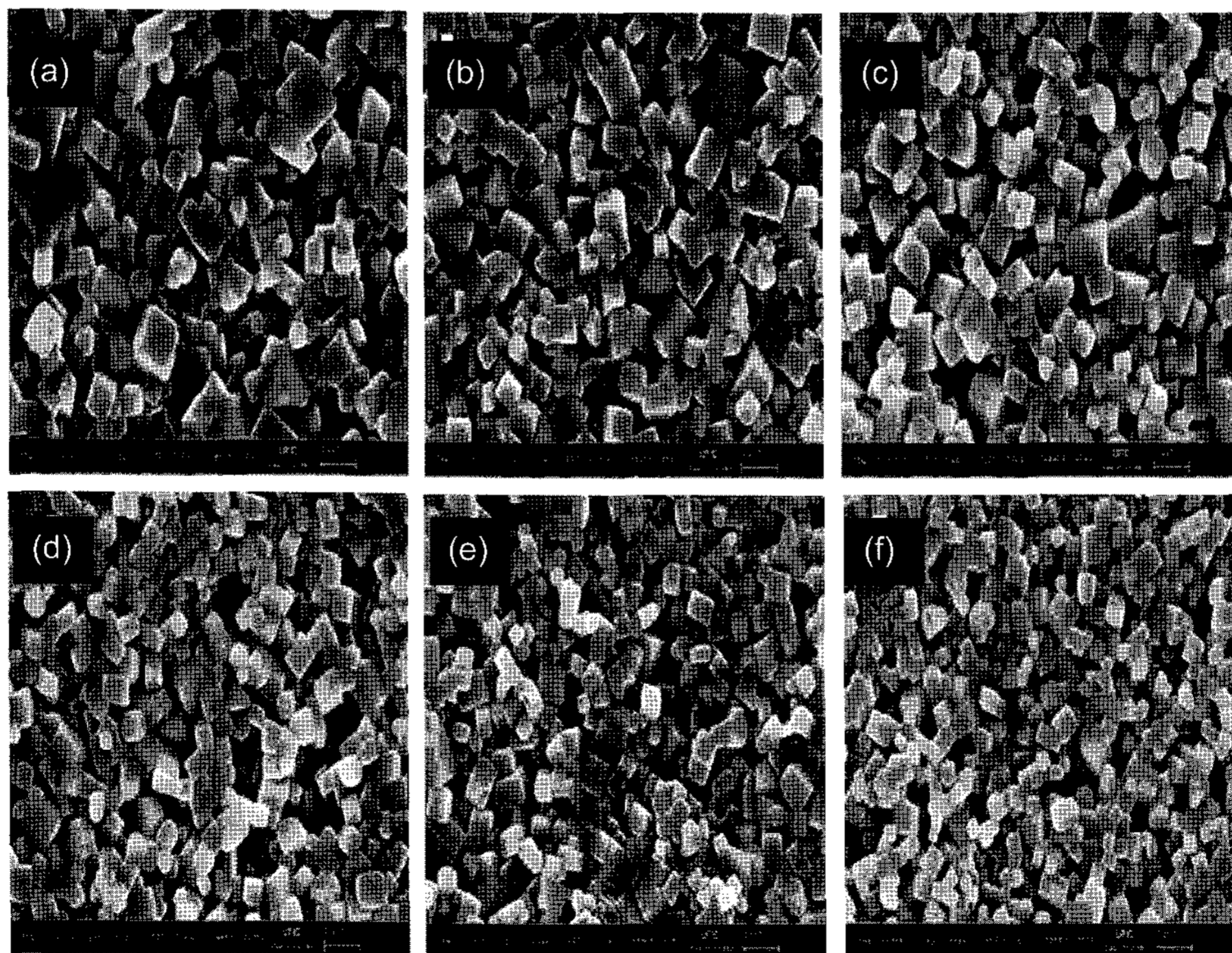


Fig. 3. SEM images of NKNT-LS ceramics sintered at 1050°C for 4 hr: (a)conventional process, (b)30 min, (c)60 min, (d)90 min, (e)120 min, and (f)240 min.

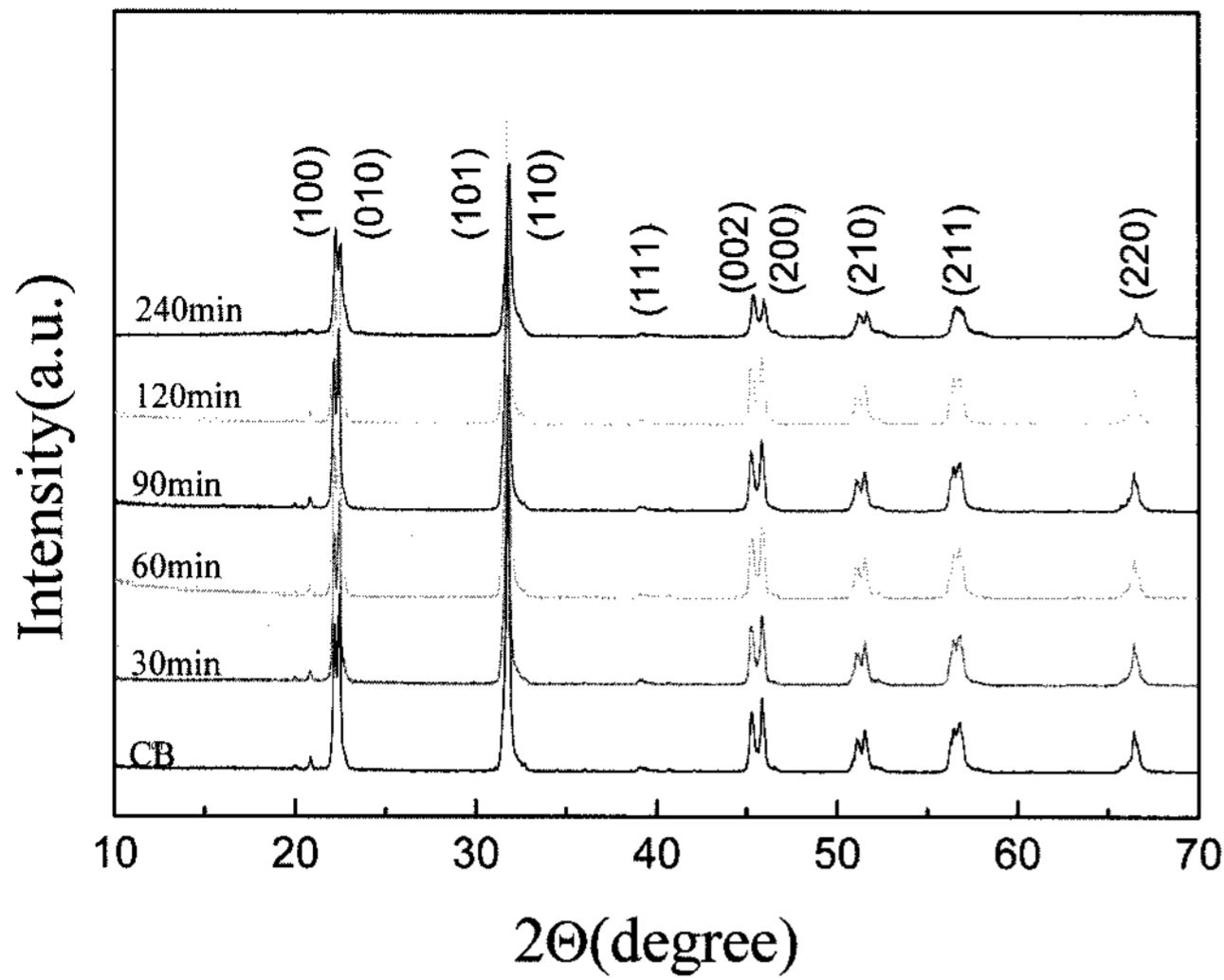


Fig. 4. XRD pattern for the NKNT-LS ceramics as a function of milling time.

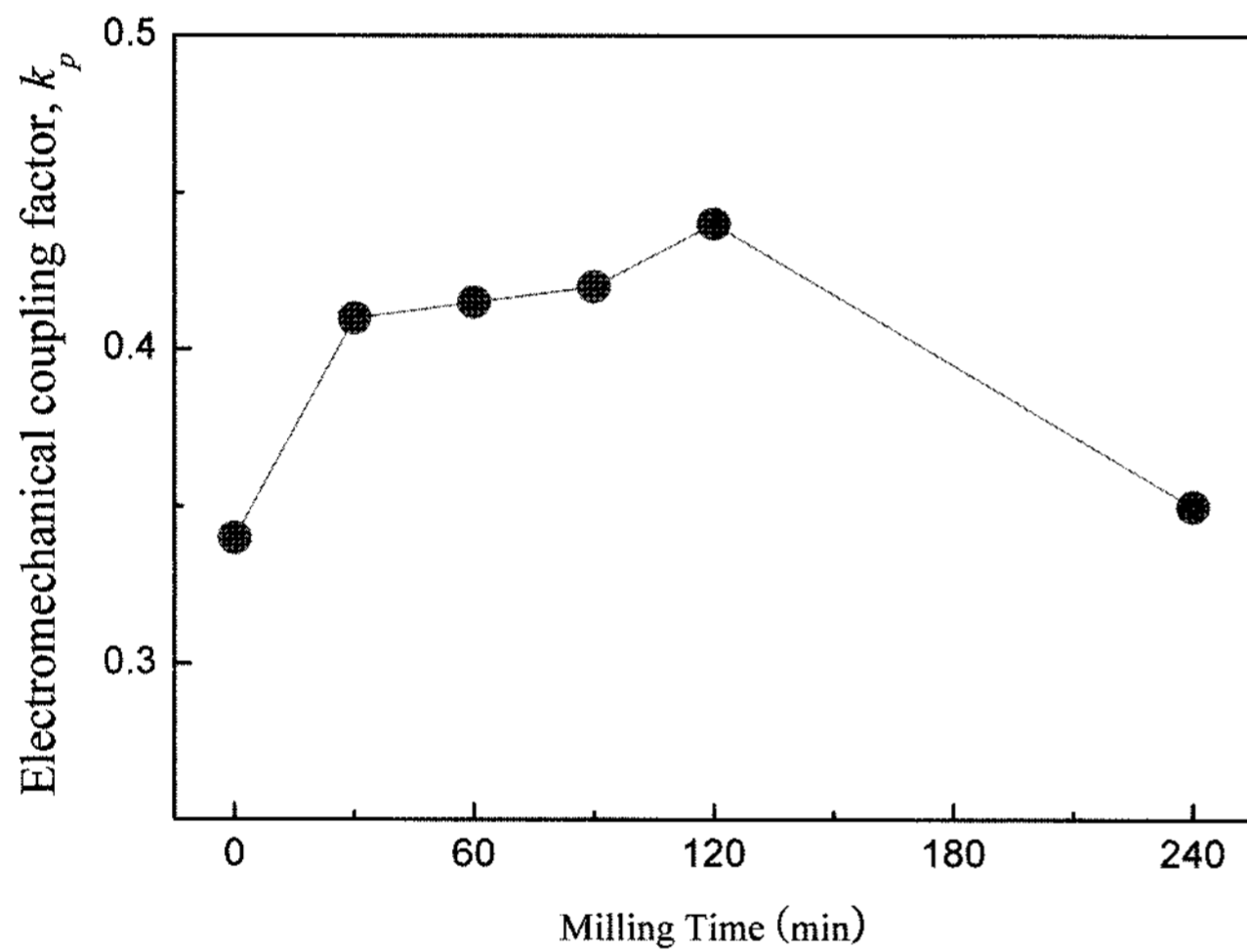


Fig. 5. Electromechanical coupling factor(k_p) for NKNT-LS ceramics sintered at 1050°C as a function of milling time.

편의 소결 후 소결성이 좋아진 것은 분말 입도가 작을수록 표면장력이 크기 때문에 grain 성장의 원동력이 크다. 열역학적으로 안정한 상태란 표면에너지 최저상태, 즉 grain boundary의 표면적을 감소시키는 방향으로 변화가 일어난다. 따라서 작은 입자들은 입계확산에 의해 점점 작아지고 큰 입자들은 점점 크게 성장하여 주위의 작은 입자들을 흡수하여 성장함으로써 소결성을 좋게 한다.¹⁵⁾

Fig. 4는 1050°C에서 4시간 소결한 NKNT-LS 압전 세라믹스의 볼 밀링 시간에 따른 X-ray 회절 패턴을 보여주고 있다. 일반적으로 제작된 시편과 고에너지 볼 밀링으로 제작된 모든 시편은 tetragonal 상으로써 회절각(2 θ) 45° 부근에서 (002), (200) 피크가 분리된 정형적인 tetragonal 상을 나타내었으며 밀링시간에 따른 2차상의 발생은 일어나지 않았으나 240분 동안 고에너지 볼 밀링을

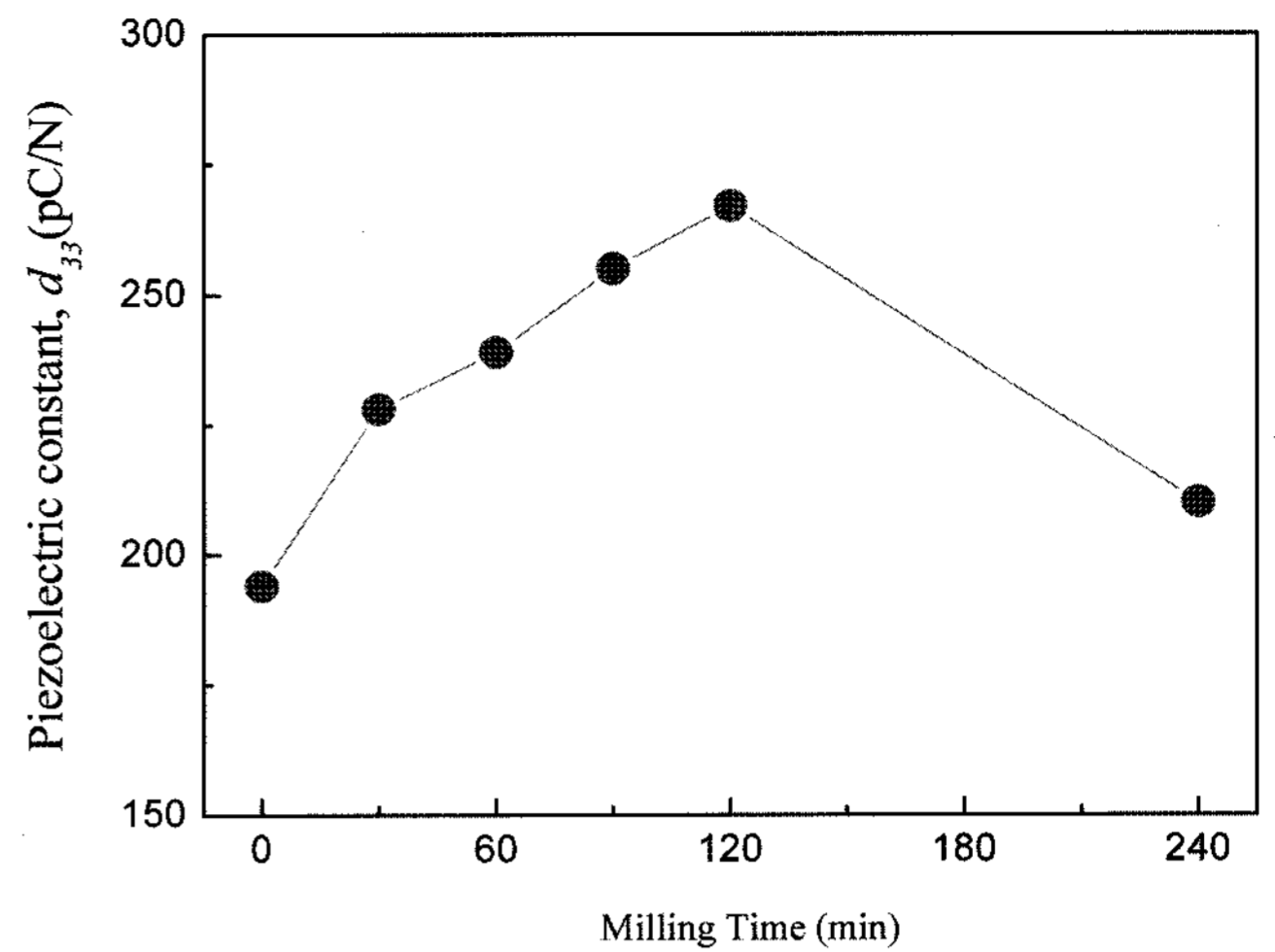


Fig. 6. Piezoelectric constant of NKNT-LS ceramics sintered at 1050°C as a function of milling time.

실시한 시편에서 회절각(2 θ) 45° 부근에서 (002) 피크의 강도가 (200) 피크의 크기보다 커짐을 알 수 있다. 밀링시간에 따른 상변화가 발생 했는지를 알아보기 위해 Fig. 4의 (002)와 (200) 피크를 이용하여 정방정의 tetragonality(c/a)의 값을 계산하였다. 그 결과 일반적인 방법으로 제작한 NKNT-LS 압전 세라믹스의 c/a 비는 1.012이었고 고에너지 볼 밀링을 30~240분 했을 때 c/a 값 또한 1.012였다. 따라서 일반적인 방법으로 제작된 NKNT-LS 압전 세라믹스와 고에너지 볼 밀링을 실시한 NKNT-LS 압전 세라믹스는 전형적인 tetragonal 상을 나타 내었으며 고에너지에 따른 상변화는 관찰 되지 않았다.¹⁰⁾

Fig. 5는 1050°C에서 4시간 소결한 NKNT-LS 압전 세라믹스의 밀링시간에 따른 전기기계결합계수(k_p)를 나타낸 것이다. 일반적인 세라믹공정으로 제작된 시편의 전기기계결합계수(k_p)는 0.34이고 고에너지 밀링 시간이 길어질수록 점차 증가하다가 밀링시간이 120분 유지되었을 때 0.44로 최대값을 나타내고, 240분 밀링 했을 때 0.35로 감소하는 경향을 보였다. Fig. 6은 NKNT-LS 압전 세라믹스의 밀링 시간에 따른 압전 상수(d_{33})를 나타낸 것이다. 압전 상수는 전기기계 결합계수(k_p)의 경향과 일치하며 일반적으로 제작된 시편의 압전 상수는 194 pC/N이지만 고에너지 밀링을 120분 했을 때 263 pC/N으로 최대값을 얻었으며, 240분 밀링 하였을 때 압전 상수는 210 pC/N으로 감소한다. 이것은 일반적인 세라믹공정으로 제작한 NKNT-LS 압전 세라믹보다 압전 특성이 37% 향상되었음을 알 수 있었다. 일반적으로 압전 특성은 소결 후 grain 크기가 클수록 증가 하게 된다. 그러나 일반적인 방법으로 제작된 분말과 고에너지 볼 밀링을 통해 얻은 미세 분말을 같은 온도에서 소결하면 미세 분말을 이용하여 소결한 시편의 소결 및 압전 특성이 일반적인 방법으로 제작된 시편의 압전 특성 보다 높게 나타난다. 이러한 결과는 고에

너지 볼 밀링에 의해 분말의 입도가 균일하고 입도가 작아짐으로써 비표면적이 넓어져 표면에너지가 증가하게 되어 소결시 균일한 반응으로 소결성이 향상되었기 때문이다.¹⁷⁾ 이러한 고에너지 볼 밀링은 일반적으로 분말 합성에 많이 사용되었으나 최근 PZT계 및 무연소재를 중심으로 분말을 미세화 하여 압전 특성을 향상시키는 연구에 많이 응용 되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾

4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 압전 특성을 향상 시키는 연구를 하였다. 일반적인 세라믹 공정으로 제작된 $(K_{0.44}Na_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10})-0.04LiSbO_3$ 압전 세라믹을 밀링 시간 변화에 따른 분말 크기변화와 분말 크기가 소재의 압전 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고에너지 볼 밀링을 이용하여 볼 밀링시 밀링시간이 길어질수록 분말 크기는 작아지고 균일한 입도 분포를 가지게 된다.

2) 고에너지 볼 밀링을 120분 하였을 때 전기기계결합 계수(k_p), 압전 상수(d_{33})는 각각 0.44, 267 pC/N으로 최고 값을 나타낸다.

3) 고에너지 볼 밀링은 일반적인 세라믹 공정보다 압전 특성을 향상시키는 효과가 있다.

Acknowledgement

본 연구는 지식경제부 지사체주도연구개발지원사업 (130009733)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," pp. 271-79, Academic press, New York, 1971.
2. H. Du, S. Qu, J. Che, Z. Liu, X. Wei, and Z. Pei, "The Effect of Composition on Microstructure and Properties of PNW-PMS-PZT Ceramics for High-powder Piezoelectric Transformer," *Mater. Sci. Eng. A*, **393** 36-41 (2005).
3. Z. P. Yang, Y. F. Chang, and H. Li, "Piezoelectric and Dielectric Properties of PZT-PZN-PMS Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis Method," *Mater. Res. Bull.*, **40** 2110-19 (2005).
4. M. Kosec, B. Malic, W. Wolny, A. S. James, A. Alemany, and L. Pardo, "Effect of a Chemically Aggressive Environment on the Electromechanical Behavior of Modified Lead Titanate Ceramics," *J. Korean Phys. Soc.*, **32** S1163 (1998).
5. G. H. HAERTLING, "Properties of Hot-Pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** 329-30 (1967).
6. X. Wang, K. Kwork, X. Tang, H. Chan, and C. Choy, "Electromechanical Properties and Dielectric Behavior of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{(1-1.5x)}Bi_xTiO_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics," *Solid State Commu.*, **129** 319-23 (2004).
7. R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** 209-13 (1962).
8. Y. Guo, K. I. Kakimoto, and Hi. Ohsato, "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ Ceramics," *Applied Physics Letters*, **85** [18] 4121 (2004).
9. E. Hollstein, M. Davis, D. Damjanovic, and Nava Setter, "Piezoelectric Properties of Li- and Ta-modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics," *Applied Physics Letters*, **87** [18] 182905 (2005).
10. Y. Guo, K. I. Kakimoto, and H. Ohsato, " $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $LiTaO_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics," *Materials Letters*, **59** 241-44 (2005).
11. Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, and L. Wei, "Effects of Composition on Phase Structure and Electrical Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiSbO_3$ Ceramics," *Mat. Scien. and Eng. A*, **432** 292-98 (2006).
12. Yasu. Saito, His. Tako, Tosh. Tani, Tat. Nonoyama, Kaz. Takatori, Tosh. Nagaya, and Mas. Nakamura, "Lead-free Piezoceramics," *Nature*, **432** 84-7 (2004).
13. J. F. Li and Ke Wang, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [2] 706-09 (2006).
14. M. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [8] 443-46 (1969).
15. S. M. Bhim and O.K. Kim, "Grain Size Dependence of Dielectric Properties of $(Ba, Sr)TiO_3$ Ceramics," *Jour. of Natural Scie.*, **17** 53-7 (1998).
16. R. Zuo and J. Rodel, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 2010-15 (2006).
17. J. S. Lee, M. S. Choi, N.V. Hung, Y. S. Kim, I. W. Kim, E. C. Park, S. J. Jeong, and J. S. Song, "Effects of High Energy Ball-milling on the Sintering Behavior and Piezoelectric Properties of PZT-based Ceramics," *Cera. Inter.*, **33** 1283-86 (2007).
18. L. B Kong, J. Ma, W. Zhu, and O. K. Tan, "Preparation and Characterization of Lead Zirconate Ceramics from High Energy Ball Milled Powder," *Mat. Letters*, **49** 91-101 (2001).