

AE센서용 Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹의 유전 및 압전 특성Dielectric and piezoelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics for Acoustic Emission sensor

정영호*, 김성진**, 윤현상#, 홍재일##, 류주현**, 박창엽***

Y-H.Jeong, S-J.Kim, H-S.Yoon, J-I.Hong, J-H.Yoo, C-Y.Park

*전력연구원, **세명대학교 전기공학과, #경문대학 전기과, ##동서울대학 전기과, ***연세대학교 전기공학과

Abstract

In this study, in order to develop high sensitivity and low noise acoustic emission sensor, we manufactured the Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics with the addition of WO₃ wt% to search for its required characteristics. Dielectric constant was increased as a function of the increase of WO₃ wt%. The Pb(Zr,Ti)O₃ [EC-65] ceramics added with 0.1wt% WO₃ showed excellent dielectric constant and piezoelectric constants of 1931 and 199.55×10⁻¹²[C/N], respectively. Accordingly It was shown as the composition ceramics suitable for AE sensor.

Key words : AE sensor, High sensitivity, Dielectric constant

1. 서론

Acoustic Emission 센서에 대하여 1940년대 미국에서 Obert와 Duvall에 의해 기초가 확립된 이래 1950년대 말에 Schofield에 의해 진보되었으며 80년대와 90년대 들어서 폭넓게 산업계의 구조물 안전을 목적으로 사용되고 있다. 특히, 핵 전력소의 안전이나 전력설비의 안전을 예방을 위해서 AE센서가 적용가능하다. 특히, 변압기의 부분 방전이나 가스개폐기 이물질에 의해 발생하는 음향방출 현상도 압전소자물 이용한 Acoustic Emission 센서로서 검출이 가능하다. Acoustic Emission가 고감도의 성능을 갖기 위해서는 압전소자의 유전 및 압전특성이 우수해야 한다. 특히, 고감도 압전소자에 요구되는 특성은 압전g 상수 및 유전상수가 커야한다. 따라서, 본 연구에서는 Pb(Zr,Ti)O₃ (EC-65)에 WO₃를 첨가하여 그에 대한 유전 및 압전특성을 조사하여 AE센서로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Edo사에서 출시되고 있는 Pb(Zr, Ti)O₃계인 EC-65 조성 세라믹을 이용하여 WO₃를 0.1, 0.3, 0.5 wt%으로 각각 첨가하였고 시편 제조는 먼저, EC-65 powder와 WO₃를 wt%비로 평량하여 Ball과 Aceton 및 powder를 1:1:1의 비율로 4시간 동안 Ball milling이 끝난 시료를 80℃ oven 속에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 5wt% PVA용액을 시료의

5wt% 첨가하여 균일하게 섞은 후 1ton/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 성형체는 소성온도를 1150℃로 소성하였으며, 소성 holding time은 1시간 30분으로 하였으며 상승 및 하강 온도 구배는 3℃/min으로 하여 공기 중에서 하였다. 소성이 끝난 시편은 제반 특성 측정용으로 IEEE Standard 규정에 따라 가공한 뒤 초음파 세척하여 건조한 후 듀폰사 실버 페이스트 SP-7055를 도포하여 600℃에서 10분 열처리하였다. 그리고 모든 시편을 2[kv/mm]의 전계로 150[℃]의 실리콘 오일 속에서 30분간 분극처리하였다. 그리고 다음식에 의해 밀도를 구하였다.

$$\rho = \frac{B}{A-B} \times \rho_0 \quad \text{--- (1)}$$

여기서, ρ : 시편의 밀도[g/cm³] ρ_0 : 상온에서의 물의 밀도[g/cm³]

A: 액체 수은중에서 시편의 무게[g]

B: 공기중에서 시편의 무게[g]

grain size(입경크기)와 기공의 분포등을 관찰하기 위하여 WO₃첨가량과 소성온도에 따른 시편을 SEM으로 촬영하였다. 평균크기는 Linear intercept Technic 법에 의해 다음식으로 계산하였다.

$$D = 1.56 \times \frac{C}{M \cdot N} \quad \text{--- (2)}$$

여기서, C: 계산된 선의 전체길이 [mm]

M : SEM사진의 배율

N : 선에 의해 관통된 입자의 수

그리고 상변이 온도를 찾기 위하여 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하였다. 전기로 속에서 시편을 넣고 20 [°C]~400 [°C] 범위에서 LCR meter를 사용하여 정전용량을 측정한 후 다음식으로 유전상수를 계산하였다.

$$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = \frac{C \times d}{S \times \epsilon_0} \quad \text{--- (3)}$$

여기서, C: 정전용량, S: 시편의 면적

d: 시편의 두께

ϵ_0 : 공기중의 유전율(8.854×10^{-12} F/m)

또한, 소성온도에 따른 소결상태와 결정구조를 알기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였다. 사용된 X선 파장은 $\lambda = 1.5406$ Å인 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용하여 $20^\circ \sim 80^\circ$ 사이에서 조사하였다. Bragg의 회절조건 $2d \sin \theta = n\lambda$ 로부터 d값을 구했으며 다음식을 이용하여 격자상수 (a,c)와 정방성(c/a)를 구하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{--- (4)}$$

식 (4)에서 사용된 (hk)의 면은 정방정계의 구조적 특징을 잘 나타내는 (002)면과 (200)면을 채택하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 실험에서는 EC-65(Edo사)에 WO_3 를 첨가하여 소성온도를 1150°C로 제작한 세라믹에 대하여 AE 센서로서 가장 적합한 조성을 선정하고자 구조적, 유전적, 전기적 특성 및 압전 특성을 고찰하였다.

3.1 구조적 특성

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 시스템 (EC-65, Edo사)에 WO_3 첨가와 소성온도에 따른 결정구조와 격자상수 변화를 조사하기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였다. 표 3.1은 WO_3 첨가량에 따른 X선 회절 분석이다. WO_3 첨가에 따른 tetragonality가 점차 감소함에 따라 시스템이 점차 soft material 쪽으로 이동함을 확인하였다. 이는 WO_3 의 W^{6+} 이온이 ABO_3 perovskite 구조에서 B site에 치환해 들어감에 따라 도너 dopant로 작용하여 Pb Vacancies를 야기 하게된다. 이 Pb Vacancies는 unit cell를 축소시켜 tetragonality를 감소시킨다.

표 3.1 WO_3 첨가량에 따른 X선 회절분석

Table 3.1 X-Ray Diffraction Analysis according to WO_3 additive

Sample number	Lattice parameter		unit cell volume (\AA^3) a^2c	Crystal structure
	a	c		
S0	4.0496	4.1376	67.85358	tetragonal
S1	4.0496	4.134	67.79454	tetragonal
S2	4.0462	4.1304	67.62181	tetragonal
S3	4.0444	4.0878	66.86484	tetragonal

그림 3.2는 WO_3 첨가량에 따른 밀도변화이다. WO_3 가 첨가함에 따른 밀도가 증가하였으며 0.5 wt%에서는 과잉 첨가되어 밀도가 감소되었다.

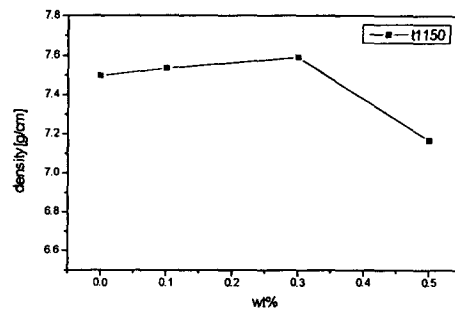


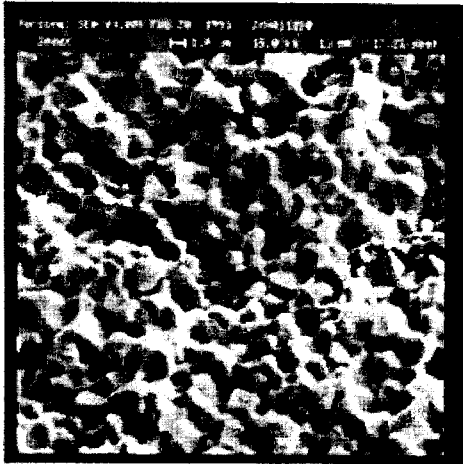
그림 3.1 WO_3 첨가량에 따른 밀도 변화

Fig 3.1 Variation of density according to WO_3 additives

WO_3 첨가량에 따른 시편의 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 SEM 사진을 촬영한 결과를 사진 3.1에서 WO_3 첨가량이 증가함에 따라 점차 grain size가 감소함을 나타냈으며 0.5wt%에서는 과잉 첨가되어 이상이 나타남을 확인 하였다.



(a) 0wt%



(b) 0.1wt%

사진 3.1 WO₃ 첨가량에 따른 미세구조 (소성온도 1150°C)

Photo 3.1 Microscopic structures according to WO₃ additives (sintering temp : 1150°C)

3.2 WO₃ 가 유전적, 전기적 특성에 미치는 영향

AE 센서의 감도를 향상시키기 위해서는 압전 특성이 저하되지 않는 범위에서 유전상수 값이 높아짐에 따라 정전용량이 증가하여 입력되는 탄성파에 대하여 발생 전하를 증가시켜 검출 전압을 증가시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Pb(Zr,Ti)O₃ system (Edo 사, EC-65) WO₃를 첨가하여 그에 따른 유전 특성을 조사하였다.

그림 3.3은 각 조성별로 1150°C에서 소결한 시편의 온도에 따른 유전상수 특성을 고찰한 것이다.

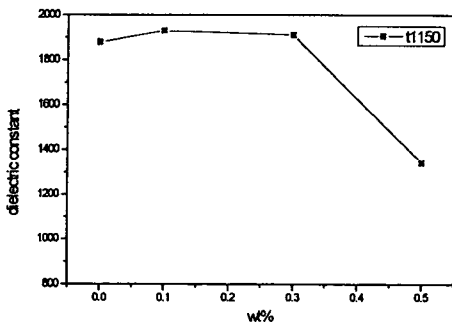


그림 3.3 WO₃ 첨가량에 따른 유전상수의 온도의존성

Fig 3.3 Temperature dependence of dielectric constant according to WO₃ additives

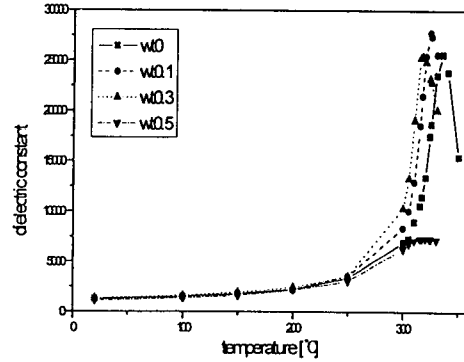


그림3.4 WO₃ 첨가량에 따른 상온에서의 유전상수 변화

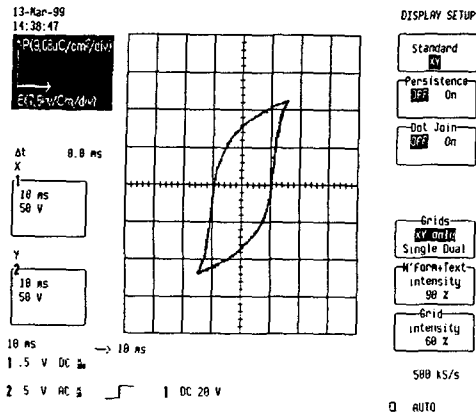
Fig 3.4 Variation of dielectric constant at room temperature according to WO₃ additives

그림 3.3 및 3.4에서 알 수 있는 것 처럼 WO₃ 첨가시 유전상수가 증가하는 이유는 W⁶⁺이온이 ABO₃ peroskite구조에서 B site에 치환에 들어감에 따라 A site에 Pb²⁺vacancies가 발생하여 W⁶⁺이온이 도너로 작용하여 쌍극자모멘트가 증가시켜 유전상수를 증가시킨 것으로 생각된다. 또한 과잉첨가시에는 이상이 발생하여 저유전율층이 증가하여 유전상수가 감소한 것으로 생각된다.

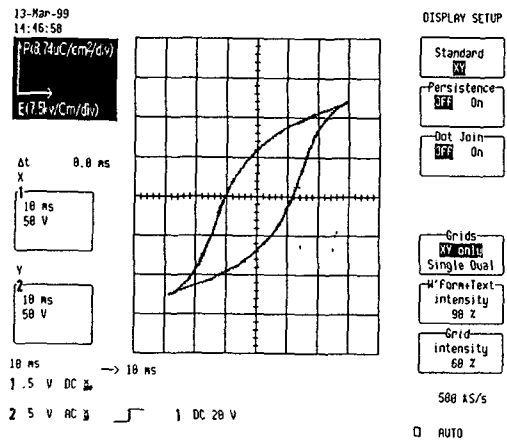
사진 3.2는 D-E히스테리시스 곡선을 WO₃ 첨가량에 따라 관찰한 것이다. 사진 3.2(a)는 항전계가 7.5kv/cm, 잔류분극이 14.08 μc/cm², 사진 3.2(b)는 항전계가 7.3125kv/cm, 잔류분극이 15.06 μc/cm² 사진 3.2(c)는 항전계가 7.125kv/cm, 잔류분극은 13.96 μc/cm², 사진 3.2(d)는 항전계가 8.25kv/cm, 잔류분극은 10.49 μc/cm² 을 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 정방성이 감소되어 항전계가 줄어드나, 0.5wt%에선 오히려 증가한 이유는 과잉 첨가되어 입성장이 이루어지지 않았기 때문에 도메인 이동을 억제하여 항전계가 증가한 것이라 생각된다. 잔류분극은 0.1wt%에서 가장 큰 값을 나타내었는데 이 역시 유전상수 증가로 인하여 유전분극이 증가한 것이다.

그림 3.5는 WO₃ 첨가량에 따른 전기기계결합계수 k_p, k₃₁을 나타낸 것이다.

0.1wt% 1150°C에서 k_p가 63.85, k₃₁이 37.2로 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 일반적으로 WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 전기기계결합계수는 감소하는 경향을 나타냈다.

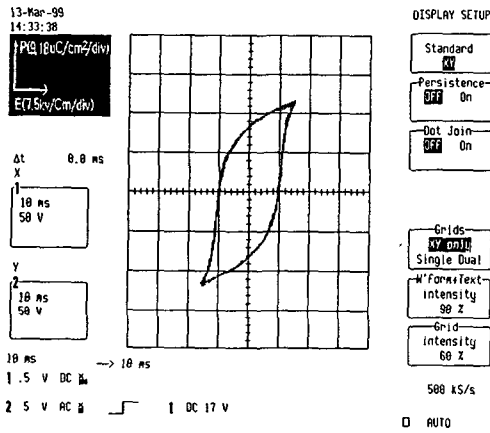


(a) 0wt%

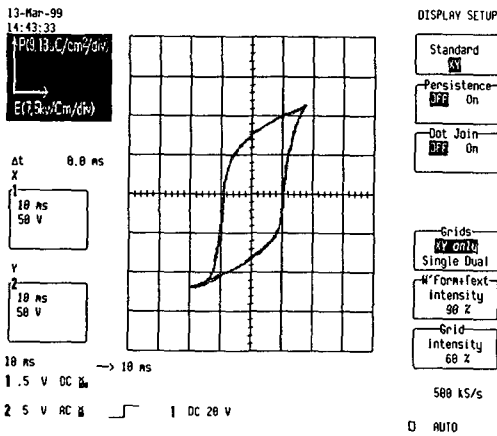
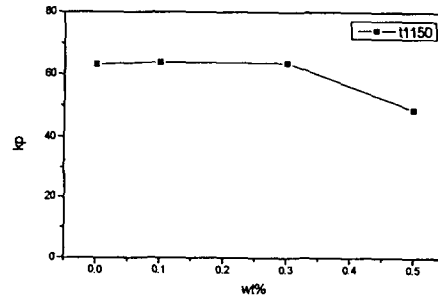


(d) 0.5wt%

사진 3.2 WO₃ 첨가량에 따른 히스테리시스 곡선
 Foto. 3.2 Hysteresis loop according to WO₃ additives



(b) 0.1wt%



(c) 0.3wt%

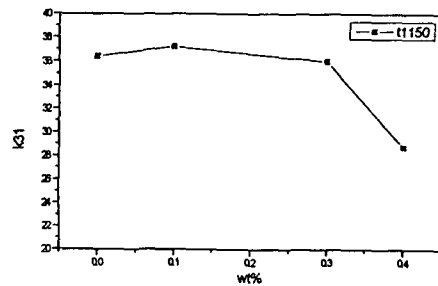


그림 3.5 WO₃첨가량에 따른 전기기계결합계수 k₃₁, k₃₃
 Fig. 3.5 Variations of electromechanical coupling factor (k₃₁, k₃₃) according to WO₃ additives

그림 3.6은 1150℃에서 소결된 시편의 WO₃첨가량에

따른 압전 g 전압정수를 나타낸 것이다. 압전 전압 g 정수는 응력 인가에 따른 발생 전계척도로서 AE 변화자에 응용시 이 값이 클수록 감도가 좋게 된다. 압전 전압 g 정수가 WO_3 첨가량에 따라 크게 차이가 나타나지 않는 이유는

g_{31}/ϵ_{33}^T , g_{33}/ϵ_{33}^T 이므로 압전 d상수 증가하면 ϵ_{33}^T 도 같이 증가하고, ϵ_{33}^T 가 감소하면 d상수도 같이 감소하기 때문에 그 비를 나타내는 g 상수는 거의 변화가 나타나지 않게 된다. AE변환자로서 중요한 특성인 d와 g 상수는 1150°C 소성된 0.1wt% 조성에서 비교적 가장 양호한 특성을 나타냈기 때문에 AE센서용 조서으로 적합하리라 생각된다.

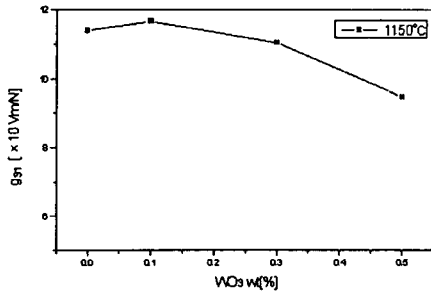


그림3.6 WO_3 첨가에 따른 압전전압 g_{31} 정수
Fig.3.6 Variations of piezoelectric voltage coefficient g_{31} according to WO_3 additives

4. 결론

본 연구에서는 AE센서용 압전소자에 응용하고자 0.5wt% 첨가하여 그에 관한 구조적, 유전적, 압전적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. WO_3 첨가량이 증가함에 따라 정방성이 감소하였다.
2. 0.1wt% WO_3 에서 유전상수가 1931 압전d상수가 $199.55 \times 10^{-12} [C/N]$ 으로 가장 큰값을 나타내었다.
3. WO_3 첨가량이 0.1wt%에서 $k_p=63.85$ $k_{31}=37.2$ 로 양호한 값을 나타내었고 그이상 첨가시에는 오히려 감소하였다.
4. WO_3 첨가량이 증가함에 따라 항전계가 감소하였으나 0.5wt%에서는 오히려 증가하였다.

REFERENCES

- [1] One, M, Higo, Y. et al., Progress in Acoustic Emission, vol. 2, 1984, pp. 334-350
- [2] Higo, y., One, M. et al., Progress in Acoustic Emission, vol. 3, 1986 pp. 685-691
- [3] Hatano, H. and Mori, E., Journal of Acoustic Society America, vol. 59, 1976, pp.344-349
- [4] Breckenridge, F., Watanabe, T., and Hatano, H., Progress in Acoustic Emission, vol. 1, 1982, pp.448-458
- [5] ASTM E610-89a, "Standard Terminology Relating to Acoustic Emission"
- [6] M.shiwa, H.Inaba, S.H.Carpenter and T. Kishi, "Development of High-Sensitivity and Low-noise Integrated Acoustic Emission Sensor", Material Evaluation, pp.868-874, July 1992
- [7] ASTM E1106-86, "Standard Method for Primary Calibration of AE Sensors"
- [8] 김영환, 운동진, 이세경, 김호철, "과도파를 이용한 음향 방출 시험용 센서 특성 측정", 응용물리, 제 3권 제4호, pp.374-380, 1990