

PVC/PZT 복합체의 압전 및 유전특성

강대하, 이재훈, 노일수 박상호
 부경대학교 한국폴리텍대학울산대학

Piezoelectric and Dielectric Properties of PVC/PZT Composite

Dae Ha Kang, Jae Hoon Lee, Il Soo Rho, Sang Ho Park ,
 Pukyong National University Korea Polytechnic 7th Ulsan College,

Abstract -In this paper dielectric and piezoelectric properties were measured for 2 phase - dispersed composite system consisting of ferroelectric ceramic PZT particles and polymer PVC. The results were analyzed and the validity of composite theories for experimental results were discussed. And also in high temperature where ionic conductivity is dominated, linear and nonlinear permittivities were measured and discussed.

1. 서 론

강유전 재료는 대부분 트랜스듀서로서 이용하는데 적합한 감도 높은 압전특성을 나타낸다. 분극을 인가스트레스에 관련시켜주는 압전 직접효과는 센서에 이용되며 스트레인을 전계에 관련시켜주는 압전 간접효과는 액츄에이터에 이용된다. 강유전 재료는 센서와 액츄에이터 양쪽에 다 이용할 수 있는 성질을 갖고 있으므로 “스마트 재료(smart material)”급에 속한다. 센서/액츄에이터의 응용에 가장 널리 사용되는 재료로서는 PbTiO₃, PZT 및 BaTiO₃ 등의 세라믹스 재료이다. PZT는 수백[PC/N]에 달하는 높은 압전정수를 나타낸다. 이러한 재료를 트랜스듀서로서 이용 할 경우 관심의 대상이 되는 파라미터는 압전스트레인 정수(d정수), 압전전압정수(g정수)와 밀도, 콤포라이언스 정수 및 역학적 강도와 같은 역학적 파라미터들이다. 트랜스듀서에의 응용을 위하여는 대부분 그 요구조건이 d 및 g 정수가 커야 하며 밀도가 낮고 역학적으로 보다 유연한 압전 재료이어야 한다는 것이다. PZT와 같은 강유전 세라믹스는 d정수가 큰 값이나 유전율이 크기 때문에 g정수는 작은 값을 나타낸다. 이와 같이 PZT에 있어서 g정수가 작다는 것은 많은 트랜스듀서에의 응용면에서 단점에 해당된다. 더욱이 세라믹스는 스티프니스 정수(stiffness constant)가 크며 밀도도 커서 역학적으로 안정성이 떨어진다. PVDF, VDF/TrFE(공중합체), PVA 및 PVC 등의 고분자는 압전세라믹스보다 밀도가 낮고 역학적으로 더욱 많은 유연성을 갖고 있다. 이러한 고분자는 압전 d정수는 세라믹스보다 훨씬 작지만 유전율이 훨씬 작으므로 g정수가 크다. 따라서 강유전세라믹스와 고분자로 구성된 복합체가 소프트트랜스듀서(soft transducer)로서의 이용가능성 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다.[1~5] 이러한 복합체는 유연성이 있고 얇은 박막형 트랜스듀서로서의 기술적 응용에 유용하다. 복합체에서 근본적인 문제중의 하나는 구성물질의 특성을 이용하여 복합체 전체의 거시적 물성을 예측하는 것이다. 따라서 이러한 복합체에 대하여 조성을 적당히 함으로써 이 복합체의 특성을 예측하는 것이 최종연구 목표라고 할 수 있다. 본 연구에서는 압전 및 초전특성이 우수한 강유전 세라믹스인 PZT 미립자와 고분자물질로 구성된 복합체의 폴링시료에 대한 유전 및 압전특성 정수를 측정하여 분석하고 이 복합체에 대하여 복합체를 적용함으로써 구성물질의 특성과 복합체 전체의 거시적 물성관계를 규명하는 것이 연구목표이다.

2. 실험 및 검토

일반적으로 복합체의 복합칙으로서는 유전율 ε 및 탄성율 c에 대하여 Rayleigh식 (1),(2)와 Bruggeman식 (3),(4)가 널리 알려져 있다.

$$\epsilon = \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2\Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \cdot \epsilon_1 \tag{1}$$

$$c = \frac{3c_1 + 2c_2 + 3\Phi(c_2 - c_1)}{3c_1 + 2c_2 - 2\Phi(c_2 - c_1)} \cdot c_1 \tag{2}$$

$$1 - \Phi = \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \cdot \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

$$1 - \Phi = \frac{c_2 - c_1}{c_2 + c_1} \left(\frac{c_1}{c}\right)^{\frac{2}{5}} \tag{4}$$

Rayleigh식은 복합체내 분산입자간의 상호작용을 고려하지 않은 것으로서 체적분율이 작은 경우에만 실제의 경우와 잘 일치 하며 정성적 설명에 자주 이용 된다. Bruggeman식은 분산입자간의 상호작용을 고려한 것으로서 보다 넓은 범위의 체적분율에 까지 성립되는 것으로 알려져 있다. 한편 복합체의 압전 d, e, g 및 h정수는 식 (5)~(8)로 표현된다.

$$d = \frac{1}{\Phi} \frac{c_2}{c} \cdot \frac{(c - c_1)}{(c_2 - c_1)} \cdot \frac{(\epsilon - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)} d_2 \tag{5}$$

$$e = \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{(c - c_1)}{(c_2 - c_1)} \cdot \frac{(\epsilon - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \cdot e_2 \tag{6}$$

$$g = \frac{1}{\Phi} \frac{c_2}{c} \cdot \frac{(c - c_1)}{(c_2 - c_1)} \cdot \frac{\epsilon_2}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \cdot e_2 \tag{7}$$

$$h = \frac{1}{\Phi} \frac{(c - c_1)}{(c_2 - c_1)} \cdot \frac{\epsilon_2}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \cdot h_2 \tag{8}$$

본 연구에서는 PVC/PZT복합체에 대하여 유전율ε, 탄성율c 및 각 압전정수를 측정하였다. 먼저 실험데이터의 정성적 분석을 위해 Rayleigh식을 사용하여 검토하기로 한다. 본 연구에서 분산체로서 사용한 PZT의 유전율 및 탄성율은 일반적으로 고분자보다 훨씬 크므로 식 (1),(2) 및 (5),(8)은 다음과 같이 식 (9)~(12)로 근사화 할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{1 + 2\Phi}{1 - \Phi} \cdot \epsilon_1 \tag{9}$$

$$c = \frac{2 + 3\Phi}{2(1 - \Phi)} \cdot c_1 \tag{10}$$

$$d = \frac{15\Phi}{(1 - \Phi)(2 + \Phi)} \cdot \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \cdot d_2 \tag{11}$$

$$h = \frac{15\Phi}{2(1 - \Phi)(1 + 2\Phi)} \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdot h_2 \tag{12}$$

이 경우 PZT(상2)의 특성이 온도에 무관하다면 복합체의 유전율 ε 과 압전 d정수는 유사한 온도의존성을 나타내야 한다. 또 탄성율 c 와 압전 h정수는 정성적으로 유사한 온도의존성을 나타내야 한다.

그림 1~그림 4는 PVC/PZT복합체(Φ=0.5)에 대하여 이상의 정수들의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 복합체의 유전율 ε과 압전 d정수의 절대값이 유사한 온도의존성을 나타내며 탄성율 c 와 압전 h정수의 절대값도 거의 동일한 온도변화를 나타내고 있다. 그러므로 Rayleigh식이 정성적으로는 타

당성이 있음을 알 수 있다.

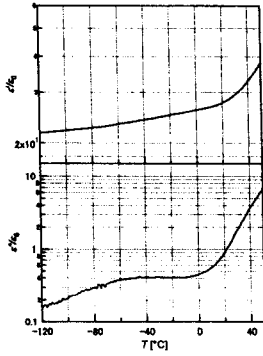


Fig.1 Temperature dependence of dielectric constant ϵ at 10 Hz

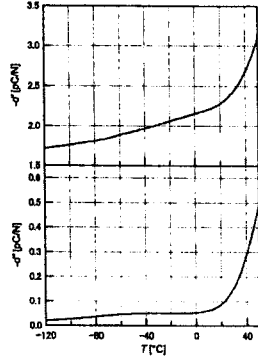


Fig.2 Temperature dependence of piezoelectric constant d at 10 Hz

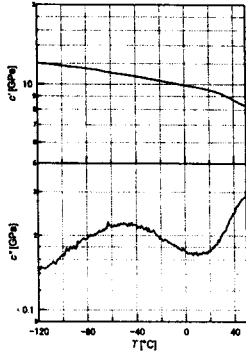


Fig.3 Temperature dependence of elastic constant c at 10 Hz

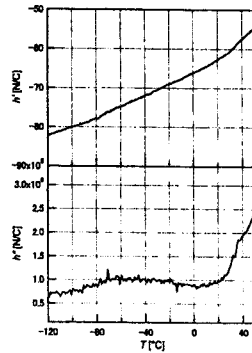


Fig.4 Temperature dependence of piezoelectric constant h at 10 Hz

체적분율 의존성을 검토하기 위하여 유전율과 탄성율에 관한 식 (1),(2)와 (3),(4)를 사용하여 계산함으로써 측정값과 비교하였다. 또 각 압전정수에 대하여도 두 이론식에 의해 구한 유전율 ϵ 및 탄성율 c 를 대입함으로써 계산하였다. 그림 5 및 그림 6은 측정결과 및 계산결과와의 예로서 복합체의 유전율 ϵ 및 압전 d 정수의 체적분율 Φ 의존성을 나타낸 것이다.

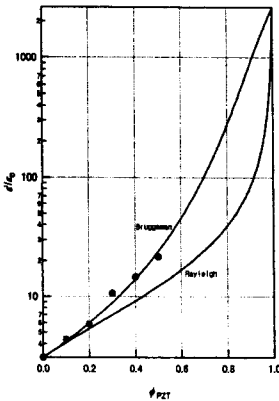


Fig.5 Dependence of dielectric constant ϵ on Φ for PVC/PZT composites at 10 Hz.

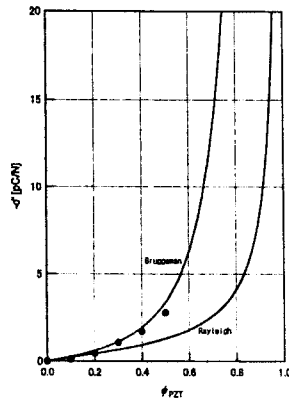


Fig.6 Dependence of piezoelectric constant d on Φ for PVC/PZT composites at 10 Hz.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 Bruggeman식에 의한 계산결과

가 Rayleigh식에 의한 계산결과 보다 실측치와 잘 일치함을 알 수 있다.

고분자와 강유전체로 구성된 복합체는 고분자물질이 이온전도성을 가질 경우 계면분극 현상이 관측될 가능성이 높다. 고분자 물질은 보통 낮은 온도에서는 직류전도도가 낮지만 고온에서는 이온 등에 의한 직류전도도가 매우 높다. 이와 같이 직류전도도가 높을 경우 복합체를 구성하고 있는 강유전미립자 계면에 이온이 축적되어 계면분극을 일으킨다. 따라서 이러한 계면분극이 일어날 경우 복합체의 유전율은 비선형성을 띄게 될 가능성이 높다. 본 연구에서는 PVC의 연화온도 보다 훨씬 높은 153°C에서 비선형 유전율을 측정하였으며 비선형유전율에 관한 식 (13)을 사용하여 컵피팅을 행함으로써 선형유전율 ϵ_1 및 비선형유전율 ϵ_3 를 평가하였다.

$$\epsilon_n = \frac{\Delta\epsilon_n}{[1 + (j\omega\tau_n)^{\beta}]^n} \quad (13)$$

그림 7 및 그림 8은 그 결과를 나타낸 것으로서 선형유전율 $\epsilon_1/\epsilon_0 = 322$, 비선형유전율 $\epsilon_3 = -7.88 \times 10^{-23}$ [F/m]로 평가되었다.

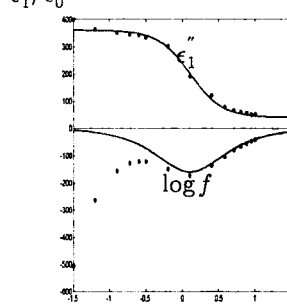


Fig. 8 Frequency spectra of linear dielectric constant ϵ_1 at 153 °C

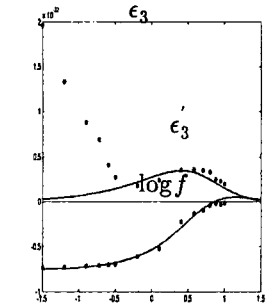


Fig. 9 Frequency spectra of nonlinear dielectric constant ϵ_3 at 153 °C

3. 결론

본 연구에서는 고분자물질인 PVC와 강유전세라믹스인 PZT미립자로 구성된 복합체에 대하여 유전 및 압전정수를 측정하여 분석하고 이 복합체에 대하여 복합칙을 적용함으로써 구성물질의 특성과 복합체 전체의 거시적 불성관계를 규명하고 그 비선형유전특성도 함께 검토하였다.

[참고 문헌]

- [1] T. Fukawa, K. Ishida and E. Fukada, "Piezoelectric Properties in the Composite Systems of mers and PZT Ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4904-4912, 1979.
- [2] D. K. Das-Gupta, "Piezoelectricity and pyroelectricity", Key Engineering Materials, Vol. 92-93, pp. 1-14, 1994.
- [3] H. W. Chan, W. K. Zhang, Y. Zhang and C. L. oy, "Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Titanate/poly vinylidene Fluoride-trifluoroethylene 0-3 Composites", IEEE Trans. DEL., Vol. 5, pp. 505-512, 1998.
- [4] Ping Tan and Liyong Tong, "A one dimensional model for nonlinear behaviour of piezoelectric composite materials", Composite Structures, Vol. 58, Issue 4, pp. 551-561, 2002
- [5] C. Richard and H. S. Lee and D. Guyomar, "Thermo-mechanical stress effect on 1-3 piezocomposite power transducer performance", Ultrasonics Vol. 42, Issues 1-9, pp. 417-424, 2004