[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 5, No. 2 (1995)

직류전계 및 Corona방전에 따른 PZT 세라믹스의 분극과 압전특성 비교연구

박인철 · 임진호 · 이준형 · 조상희
경북대학교 무기재료공학과

Piezoelectric Property of PZT Ceramics by DC Field and Corona Discharge Poling

In-Chul PARK, Jin-Ho LIM, Joon-Hyung LEE, and Sang-Hee CHO
Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

초 록 본 연구에서는 상온에서 정방성 조성인 $Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$계 세라믹스를 소결 후 직류전계 및 코로나를 이용하는 방법으로 소결시편을 분극한 후 분극방법에 따른 시편의 압전특성을 조사하였으며, 열화현상을 평가하기 위한 방법으로 시편의 내부응력의 차이를 조사하였다. 이 결과 코로나 분극방법은 직류분극에 비하여 30℃ 정도 저온에서도 최대 Kp값을 얻을 수 있었으며 열화현상이 천천히 진행되었고 절연파괴가 발생하지 않는 등의 장점이 관찰되었다. 그러나 Kp값은 직류분극의 경우가 코로나 분극에 비하여 약 9~10%정도 높은 값을 나타내었다.

Abstract Piezoelectric properties of sintered specimen having a tetragonal phase of $Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$ were comparatively studied with two different poling methodes, i.e., DC field and corona discharge technique. Internal stress of poled specimens by indentation fracture toughness was analyzed to evaluate degradation phenomenon. As the results, it was confirmed that corona discharge poling technique is practicable and has merits such as low-temperature poling, slow degradation and no electric breakdown comparing to DC field poling. However, corona discharge technique showed lower Kp value than DC field poling.

1. 서 론

압전세라믹스의 제조에 있어서 분극공정은 강유전체 내부에 산만하게 분포하고 있는 자발분극(Ps)을 외부에서 전계를 인가하여 일정하게 배열시킴으로서 재료가 압전성을 가지게 하는 방법으로 재료의 실용적인 이용이라는 관점에서 볼 때 필수적으로 거쳐야 하는 공정이다. 이러한 분극의 방법으로는 직류, 교류 및 펄스분극 등[1~2] 여러 가지가 있지만 이 가운데 직류분극방법은 가열된 실리콘오일속에 시편을 담그고 전계를 인가하여 분극을 시키는 방법으로서 현장에서 널리 쓰이고 있다. 이 방법은 쉽고 간단히 분극을 할 수 있지만 분극시 시료에 가공이나 도전성불순물이 시편 내부나 표면에 존재하고 있으면 그 불순물 등에 의하여 분극중 절연파괴가 발생하는 문제점을 가지고 있으며, 시편이 상대적으로 클 경우 시편 자체의 용량(capacitance)에 의한 전계 역류로 인해 고전압발생기의 전원전압 변화를 유발시켜 일정한 전압을 공급시키지 못한다는 등[3]의 단점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 분극 방법으로 근래 corona discharge technique이 Safari등[4]에 의해 시도되었다. 이 방법은 공기중의 절연파괴를 간접적으로 이용하는 것으로 고전계를 인가함으로서 발생된 전리이온을 시편의 표면으로 가속시켜 순간적으로 대전시킴으로서 분극을 수행하는 방법으로 분극중 시료의 절연파괴가 없으며 연속적인 대량분극이 가능하고 용량이 큰 시료도 분극이 가능하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 직류분극에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있는 코로나 분극법에 대하여 압전세라믹스의 분극 및 이의 실용가능성을 검토하고자 직류분극과 코로나분극방법으로 시료를 분극 후 압전특성의 변화를 조사하

였으며, 기공의 분포 및 크기에 따라 시편의 절연파괴를 조사하였다. 그리고 분극방법에 따른 열화현상의 차이를 Micro-Vickers 경도계를 이용하여 규명하고자 하였다.

2. 실 험 방 법

본 연구에서 사용된 원료는 Sr이 미량첨가된 상업용 하소분말 PZT(Pb-Sr-Zr-Ti)O_3을 사용하였으며 조성은 상온에서 정방정인 $Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$였다. 하소된 원료분말은 성형성이 좋게 하기 위하여 분무건조기를 사용하여 평균입경이 100㎛ 정도의 과립으로 제작하였다. 시편은 1500kg/cm^{2}의 단방향 성형압으로 지름 10mmΦ의 원판 모양으로 성형을 하였으며, 성형된 시편을 600℃에서 4시간 유지하여 결합제를 소각하였다. 소결은 시편의 PbO 분압을 조절하기 위하여 시편과 동일한 조성의 하소분체로 시편을 둘러싼 후 알루미나 도가니 속에 넣고 1250℃에서 2시간 하였다. 분극방법에 따른 시편의 전극부착 방법은 두가지로 분류하였다. 직류전계 분극 시편은 시편의 양면에 은전극을 부착하는 일반적인 공정으로 전극을 부착하였으며, 코로나방법으로 분극할 시편은 한쪽 면만 상온 은전극을 부착한 후 코로나의 접지(−극)와 단락을 시키고, 전극이 부착되지 않은 면은 코로나 발생되는 면을 향하게 놓아서 발생된 코라나가 시편의 표면 위에 trap되게 하였다. 이러한 코로나분극장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시편의 분극은 직류 및 코로나 분극 모두 30～150℃ 범위에서 시편의 온도를 바꾸어 가며 분극을 하였는데 직류전계 분극은 실리콘오일 속에서, 코로나 분극은 접지단 하단부에 가열부를 설치하여 시편이 놓여진 chamber내의 온도를 변화시키면서 공기중에서 분극하였다. 분극시 시편에 인가되는 전압은 직류분극 및 코로나분극 모두 1～2kV/mm의 범위에서 10분간 유지하였으며 코로나분극의 경우 코로나발생 포인터와 접지단 사이의 거리를 조절함으로써 시편에 걸리는 전계가 1～2kV/mm 인가될 수 있게 하였다. 코로나 분극의 경우 시편의 한 면에 전극을 바르지 않은 이유는 발생된 코로나가 시편의 상부표면에 가속되어 충돌하면서 부착된 전극을 에칭하여 깍아내기 때문이다.

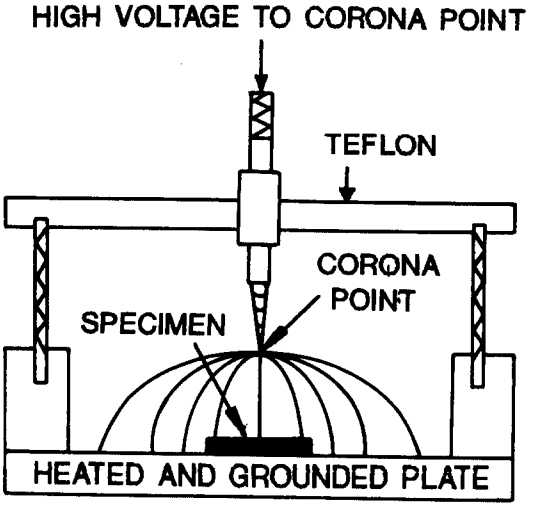

Fig. 1. Schematic diagram of the corona discharge poling apparatus.

분극된 시편은 Impedane Gain Phase Analyzer(Model HP4194A)를 사용하여 압전제정수를 측정하였으며, 시편을 큐리온도 이하인 200℃에서 500시간 열처리하여 열화현상도 아울러 조사하였다. 또 Micro-Vickers 경도계의 하중을 200～1000g까지 바꾸어 가며 압흔을 낸 뒤 시편의 내부응력의 차이를 조사함으로써 분극방법에 따른 열화현상을 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 1270℃에서 2시간 소결한 PZT 시편의 미세구조를 나타내었다. 소결체의 평균입경은 약 8㎛로서 입경의 분포가 고르며, 소결밀도는 약 7.6g/cm^{3}로 이론밀도의 95%를 나타냄으로써 치밀한 구조를 이루고 있었다.

Fig. 3은 분극시 인가전압의 세기와 분극온도의 변화에 따른 전기기계결합계수 Kp의 변화를 나타내었다. 분극량의 직접적인 척도인 Kp는 직류 및 코로나 두 방법 모두 분극온도의 증가와 인가전압의 세기에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 직류분극의 경우 실리콘오일 온도가 증가함에 따라 Kp값이 증가하였으며 120～150℃에 이르러 인가전압에 관계없이 Kp가 포화치에 도달하였다. 이에 비하여 코로나분극의 경우 90℃에서 이미 Kp가 포화치를 나타냄으로써 코로나 분극방법이 직

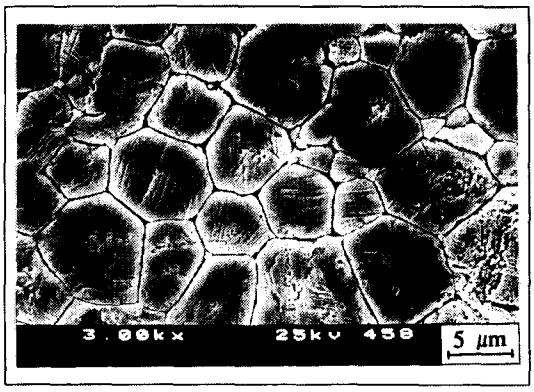

Fig. 2. SEM Microstructure of a PZT sample sintered at 1250℃ for 2 hours.

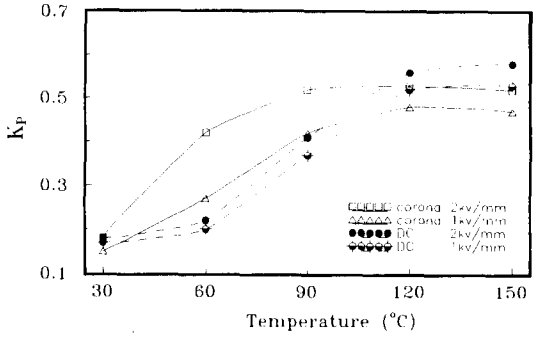

Fig. 3. Variation of Kp as functions of temperature and electric field with two different poling methods.

류분극에 비하여 저온에서도 쉽게 분극이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 분극된 시편의 최대 Kp값은 직류분극의 경우가 0.58, 코로나 분극의 경우는 0.53으로서 직류분극의 경우가 약 9~10% 정도 더 높은 값을 나타내었다.

Fig. 4에는 기계적 품질계수 Q_m을 분극시 시편의 온도와 인가전압의 변화에 따라 나타내었다. Q_m은 Fig. 3에 나타낸 Kp값과는 반대의 경향을 나타냄으로써 종래의 실험 결과와 일치하였다.[5]

Fig. 5는 분극 및 열처리후 Micro-Vickers 경도계로 압흔을 낸 후 균열의 진행방향을 관찰한 사진이다. 분극후의 균열 길이는 분극방향으로는 짧은 반면 수직방향은 길게 나타나 비대칭성을 보였다. 이것은 분극시 분역의 정렬에 의해 분극방향 및 분극의 수직방향으로 압축 및 인장응력이 각각 형성된 것으로 믿어진다. 분극 후 시편을 퀴리온도 이하인 200℃

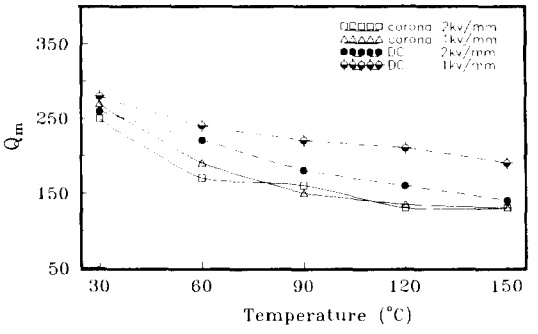

Fig. 4. Variation of Qm as functions of temperature and electric field with two different poling methods.

에서 500시간 열처리하여 열화시킨 시편의 경우 분극방향의 균열길이는 증가하고 분극과 수직방향의 균열길이는 감소함으로써 내부응력은 분극축방향 및 수직방향으로 각각 감소 및 증가한 것으로 얻어진다. 이와 같은 현상은 Curie온도 이하에서 열처리할 때 야기되는 응력해소 과정으로 이해되며 이것은 분역의 재배열에 의한 것으로 사료된다.[6,7]

Fig. 6에는 Micro-Vickers 경도계를 사용하여 분극된 시편의 분극방향 및 이와 수직한 방향으로 발생한 균열의 길이와 K_{Ic}의 관계를 나타내었다. 이 값은 직류 및 코로나분극 모두 2kV/mm의 전계로 150℃에서 10분간 유지한 시편에 대하여 20개의 압흔을 낸 뒤 이 값을 평균한 값이다. 그림에서와 같이 직류전계로 분극을 하였을 때 분극방향에 대하여 수직 및 수평방향으로 생성된 균열길이의 기울기가 코로나 방법에 비하여 급격하게 나타났다. 분극방법에 따른 Kp값이 각각 0.58 및 0.53이었으므로 분극에 의한 시편 내부응력이 분극방법에 관계없이 거의 같다고 가정하면 균열길이의 기울기가 서로 비슷해야 하지만, 직류전계로 분극을 하였을 때 균열길이의 기울기가 코로나 방법에 비하여 급격하게 나타남으로써 분극에 의해 형성된 비 등방성 내부응력이 코로나 분극에 비해 더 큰 것으로 관찰되었다.[8]

그림 7에는 시편을 퀴리온도 이하인 200℃에서 500시간 열처리하여 열화시킨 시편의 K_{Ic}와 $\sqrt{C}$의 관계이다. 열처리하기전의 결과인 Fig. 6과 비교해 볼 때 코로나 분극에 의한 균열길이의 기울기는 거의 변화가 없는 반면 직류분극 시편의 기울기는 크게 완만해 짐으

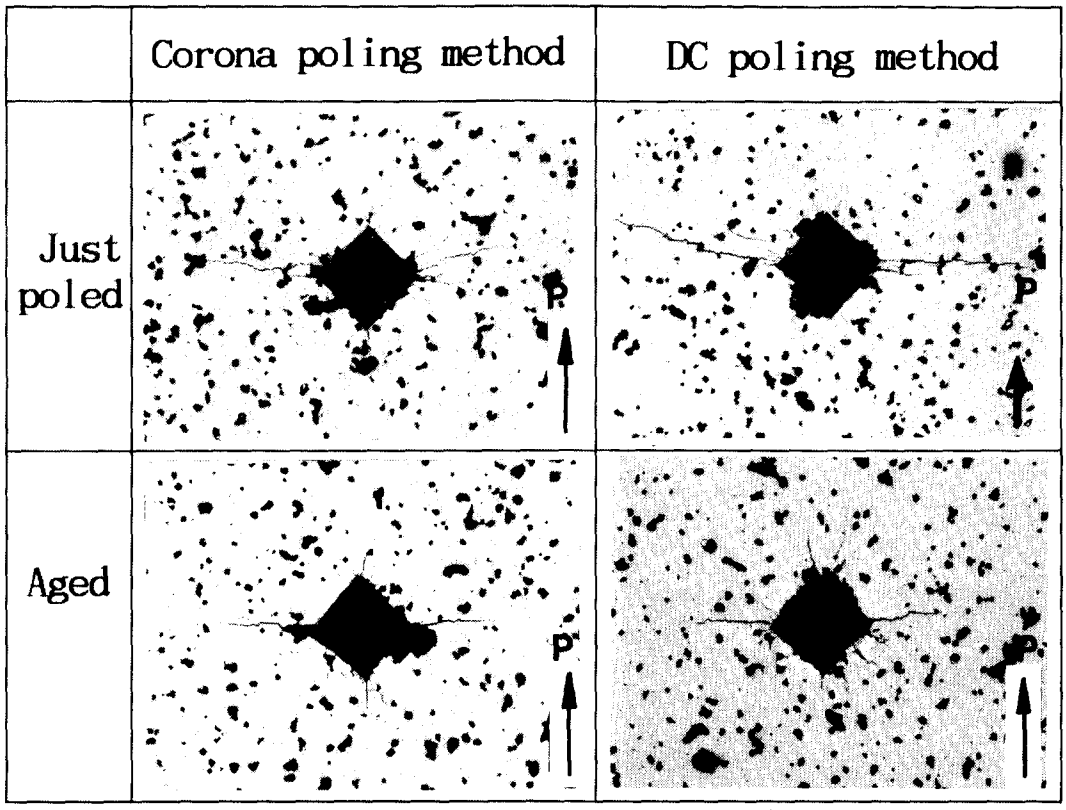

Fig. 5. Typical indentation crack propagation of PZT samples with two different poling methods and aging treatments. Arrow indicates poling direction.

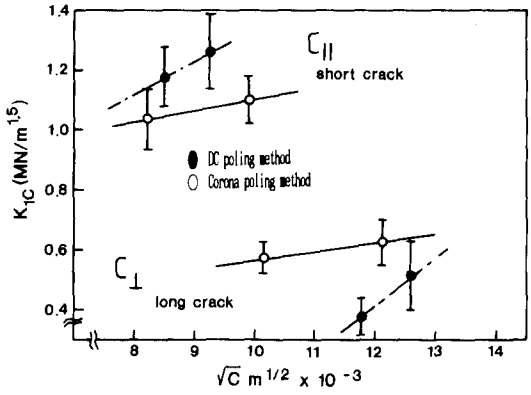

Fig. 6. Effective fracture toughness K_{1c} and square root of crack length $\sqrt{C}$ relation for a poled PZT sample.

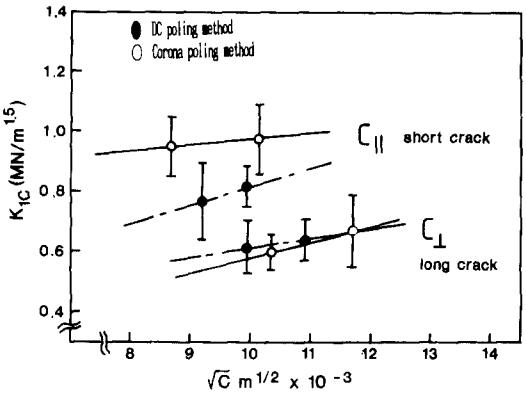

Fig. 7. Effective fracture toughness K_{1c} Varition of K_{1c} and square root of crack length $\sqrt{C}$ relation for a poled PZT sample aged at 200℃ for 500 hours.

로써 직류전계로 분극한 시편이 코로나 분극에 비해 내부응력해소가 더 급격히 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 원료분말에 결합제로 사용되는 PVA(Poly Vinyl Alcohol #1500)의 첨가량을 바꾸어 시편을 소결한 후 3.5kV/mm로 전압을 인가하였을 때 분극방법에 따른 시편의 절연파괴양상을 나타내었다. 적당량(약 8wt%)의 PVA가 첨가된 경우 10㎛미만의 미세기공들이 시편 전체에 균일하게 분포되어 있으나

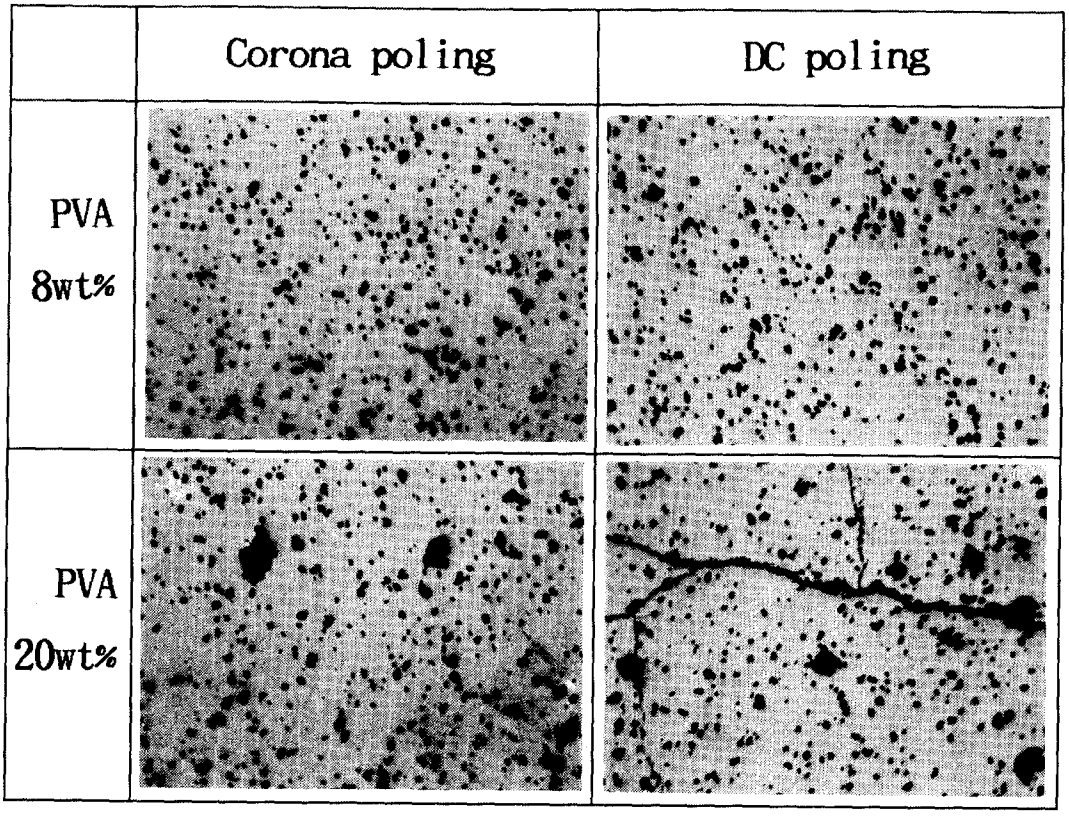

Fig. 8. Polished surface microstructure of poled samples with variation of binder content and poling methods.

20wt%의 PVA가 첨가된 경우 40~50㎛ 정도의 커다란 기공들이 군데군데 분포하였다. 이 기공들은 PVA입자가 스스로 휘발된 후 생성된 빈자리로써 소결과정동안에도 소멸되지 않고 존재함으로써 기공율의 증가에 기여한 것으로 생각된다. 이러한 시편을 분극 하였을 때 코로나 분극의 경우, 시편의 절연파괴는 관찰되지 않은 반면 직류전계를 인가하였을 경우 큰 기공이 있는 시편에서 기공을 가로지른 절연파괴가 관찰되었다. 단위두께당 같은 전압을 인가하여 분극을 하였을 때 코로나 분극의 경우 절연파괴가 나타나지 않은 것은 코로나 분극이 갖는 큰 장점이며 직류전계에 의한 절연파괴는 시편내의 큰 기공들이 절연파괴의 채널로 작용하였기 때문으로 믿어진다.[9]

4. 결 론

$Pb_{0.988}Sr_{0.012}(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$계 압전세라믹스를 직류전계를 인가하는 일반적인 분극방법과 코로나를 발생시켜 분극하는 Corona discharge 분극방법으로 시편을 분극한 후 압전특성과 열화현상을 조사한 결과, 코로나 분극이 직류분극에 비하여 낮은 온도에서 분극이 가능하였으며 전계에 의한 절연파괴특성도 우수하였다. 그러나 전기기계결합계수 Kp는 직류전계로 분극한 시편이 코로나 분극에 비하여 약 9~10%정도 높게 나타났으며 분극후 시편의 내부응력해소는 직류분극의 경우가 코로나 분극보다 급격하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단산하 재료계면공학 연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Sayer, B. A. Judd, K. E. Assal and

Prasad, "Poling of Piezoelectric Ceramics," J. Canadian Ceram. Soc., 1[50] 23-38 (1981)
2. T. R. Shout, a. Safari and W. A. Shulze, Ferro. Lett., **44**, 227(1983)
3. 鶴見策郎, 山本忠義, 河野熙哉, 高電壓工學 (第2次 改訂版), オーム社, 1981
4. D. Waller, T. Iqbal and A. Safari, J. Am. Ceram. Soc., 72[2] 322(1989)
5. Y. D. Ryoo and S. H. Cho, "Effect of Composition Physical Dimension of Specimen and Electrode on Resonant Characteristics of $Pb(Mn_{1/2}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ Ceramics", J. Kor. Ceram. Soc., 23[1], 61-66 (1986)
6. K. Okazaki and K. Nakata, "Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 56(2) 82-86(1973)
7. J. H. Lim, J. H. Lee, J. H. Kim, and S. H. Cho, "The Influence of External Stress on the Degradation Phenomena of PZT Ceramics," Kor. J. Mat. Research, 4[4] 439-444 (1994)
8. K. Okazaki "Mechnical Behavior of Ferroelectric Ceramics" Am. Ceram. Soc. Bull 63 (9) 1150-1157(1984)
9. R. Gerson, T. S. Marshall, J. Appl. Phys., 30, 1650(1959)