

**불소고무/PZT 복합체의 유전 및 압전 특성**

강대하\*, 박상호\*\*, 노일수\*, 최필수\*\*\*, 심재구\*\*\*\*  
 부경대학교\*, 한국폴리텍 5 고창캠퍼스\*\*, 한국폴리텍 7 거창캠퍼스\*\*\*\*

**Dielectric and Piezoelectric Properties of Fluoro-rubber/PZT composite**

Dae-Ha Kang\*, Sang-Ho Park\*\*, Il-Soo Rho\*, Phil-Soo Choi\*\*\*, Jae-Gu Sim\*\*\*\*  
 Pukeong National University\*, Korea Politec 5 Gochang Campus\*\*, Buil Instech\*\*\*, Korea Politec 7 Guchang Campus\*\*\*\*

**Abstract** - In this study dielectric and piezoelectric properties of fluoro-rubber/PZT composite were measured and analyzed by composite's laws. As the results the Rayleigh's equation was well consistent with experimental results qualitatively and the Bruggeman's equation was more well consistent with the experimental results for volume fraction of PZT quantitatively.

**1. 서 론**

최근 기능성의 추구 및 신소재의 개발을 목표로한 각종 재료의 복합화가 많은 분야에서 그 성과를 거두고 있다. 이러한 복합체 중 유전 및 압전성이 우수한 물질들의 복합화가 주목을 끌고 있다. 이러한 종류의 복합체는 폴링의 과정을 거치면 압전성을 나타낸다. 즉 이러한 복합체는 역학적 자극에 의한 전기적 응답 및 전기적 자극에 의한 역학적 응답을 발생 시킨다. 강유전성의 고분자 물질과 PZT세라믹스의 복합체는 유연성이 있고 얇은 박막형 트랜스듀서로서의 기술적 응용에 유용하다. 복합체에서 근본적인 문제중의 하나는 구성물질의 특성을 이용하여 복합체의 거시적 물성을 예측하는 것이다. 따라서 이러한 복합체에 대하여 조성을 적당히 함으로써 이 복합체의 특성을 예측하는 것이 최종연구 목표라고 할 수 있다. [1~5] 따라서 복합체를 작성할 때는 강유전 세라믹스의 강유전성, 압전성 및 초전성등의 성질을 고려하여 선택하는 것이 중요하지만, 복합체의 유전율에 관하여는 경험적으로 밖에 평가할 수 없다는 것이 현실이다. 복합체의 유전율을 이론적으로 산출하는 방법으로는 구상 2상 분산계의 복합체를 일반적으로 사용한다. 이것은 연속상(상1)중에 구상 분산체 (상2)를 임의의 체적분을 만큼 분산시킨 복합체 전체의 유전율을 구하는 식이다. 복합체의 이론은 매우 오래된 것으로서 1892년에 Rayleigh[1]에 이어 1914년 Wagner에 의한 확립된 이론이 있으며 그 후 1935년 Bruggeman[2]에 의해 분산 미립자간의 상호작용을 고려한 이론이 발표되었다. 20세기 후반에 들어 Hanai 등[5]에 의해 다시 Bruggeman식의 엄밀한 검증이 이루어졌으나 실험적으로는 증명되어 있지 않다. 본 연구에서는 매트릭스로서 보다 유연한 불소고무를 사용한 불소고무/PZT 복합체에 대하여 그 물성을 측정하여 그 결과에 대한 복합칙을 검토하였다.

**2. 복합칙**

가장 단순한 유전 복합칙은 구성성분의 유전율과 그 체적분율  $\phi$ 에 의해 나타낼 수 있다. 유전율에 대한 두 물질의 직렬모델 및 병렬모델의 복합칙은 식 (2.1) 및 (2.2)로 주어진다.

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1-\Phi}{\epsilon_1} + \frac{\Phi}{\epsilon_2} \tag{2.1}$$

$$\epsilon = (1-\Phi)\epsilon_1 + \Phi\epsilon_2 \tag{2.2}$$

여기서  $\epsilon$ 은 복합체의 유전율,  $\epsilon_1$ 은 상 1의 유전율,  $\epsilon_2$ 는 상 2의 유전율을 나타내며  $\Phi$ 는 상 2의 체적분율을 나타낸다.

한편 두 물질이 구상 2상분산계의 경우에는 식 (2.3) 및 (2.4)와 같은 Rayleigh식 및 Bruggeman식이 대표적으로 알려져 있다.

$$\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + 2\epsilon_1} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \Phi \tag{2.3}$$

$$1 - \Phi = \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \left( \frac{\epsilon_1}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.4}$$

이상의 유전 복합칙에서 식 (2.3) 및 (2.4)의 Rayleigh식 및 Bruggeman식을 사용하여 본 연구에서의 실험결과와 비교 검토하기로 한다.

한편 구상 2상 분산계의 복합체 전체에 응력 X를 가하면 상2의 압전 상에 X2의 응력이 가해지며 이 압전상에서는 압전 정효과에 의해 전기변위 D2가 발생한다. 이와 같이 국부적으로 발생한 전기변위 D2는 결과적으로 상 전체에서의 전기변위 D로서 관측된다. 반대로 압전 역효과에서는 동일한 기구에 의해 전계 E를 증가하면 스트레스 x가 발생한다. 2상분산계 전체적으로 걸리는 장(field)과 국부적으로 형성되는 장의 비를 국부장계수라고 하며 전계, 전기변위, 스트레스 및 응력의 국부장계수는 식 (2.5)~(2.8)로 나타낸다.

$$L_E = \frac{E_2}{E} = \frac{1}{\phi} \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \tag{2.5}$$

$$L_D = \frac{D_2}{D} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon} L_E \tag{2.6}$$

$$L_x = \frac{x_2}{x} = \frac{1}{\Phi} \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} \tag{2.7}$$

$$L_X = \frac{X_2}{X} = \frac{c_2}{c} L_x \tag{2.8}$$

여기서 c는 탄성율을 나타낸다. 그러므로 압전정수는 이상의 국부장계수와 체적분율  $\Phi$ 를 사용하여 (2.9)~(2.12)로 나타낼 수 있다.

$$d = \left( \frac{D}{X} \right)_E = \left( \frac{x}{E} \right)_X = \Phi L_x L_E d_2 = \epsilon g \tag{2.9}$$

$$e = \left( \frac{D}{x} \right)_E = - \left( \frac{X}{E} \right)_x = \Phi L_x L_E e_2 = \epsilon h \tag{2.10}$$

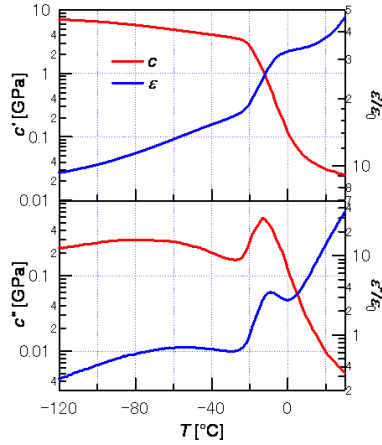
$$g = \left( \frac{E}{X} \right)_D = \left( \frac{x}{D} \right)_X = \Phi L_x L_D g_2 = \frac{d}{\epsilon} \tag{2.11}$$

$$h = \left( \frac{E}{x} \right)_D = \left( \frac{X}{D} \right)_x = \Phi L_x L_D h_2 = \frac{e}{\epsilon} \tag{2.12}$$

결국 복합체의 압전정수를 측정함으로써 각 국부장에 대한 정보를 얻을 수 있다.

**3. 실험 및 결과**

메트릭스로서 사용한 고무는 불화비닐리덴(VDF)을 주성분으로 한 3원 불소고무(주성분인 불화비닐리덴에 테트라불화에틸렌, 헥사 불화프로필렌을 가한 3원 복합체)이다. 고압전성을 지닌 압전체로서는 PZT 분말을 사용하였다. PZT의 체적분율을  $\Phi = 0 \sim 0.6$ 으로 혼합하여 복합물질을 마련하였다. 시료는 두 물질을 충분히 혼합하여 핫프레스기를 사용하여 치밀한 필름상으로 제작하였으며 스퍼터법에 의해 시료의 양면에 금증착 전극을 부착하였다. 이 시료를 폴링처리를 하여 탄성율, 유전율 및 압전정수의 측정을 행하였다. 그림 1은 체적분율  $\Phi = 0.3$ 인 경우의 탄성율과 유전율의 온도분산 스펙트럼을 나타낸 것으로서 그림의 위쪽이 실수부, 아래쪽이 허수부이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 탄성률 및 유전율의 허수부에 불소고무의 글라스전이점 -15 OC부근에서 큰 피크가 나타나며 이것에 대응하여 실수부에서도 급격한 변화를 나타내고 있다.



〈그림 1〉 불소고무/PZT 복합체의 탄성을 및 유전율의 온도분산(10 Hz)  
 〈Fig. 1〉 Temperature dispersions of elastic and dielectric constants for fluoro-rubber/PZT composite at 10 Hz.

그림 2는 압전정수의 예로서  $d$  정수의 온도분산 스펙트럼을 나타낸다. 압전정수  $d$ 의 실수부  $d'$  및 허수부  $d''$ 는 -값을 나타내며 -20 °C 이상에서 그 절대값이 급증하고 있어 불소고무 유전율의 온도 의존성과는 -30 °C 이상에서 상당히 다른 양상을 보이고 있다.

그림 3은 압전정수  $h$ 의 온도분산 스펙트럼을 나타낸다. 실수부  $h'$ 가 -값을 나타내며 -25 °C 근방에서 급증하여 0 °C 근방에서 그 증가가 둔화되는 경향이 있다. 또 허수부  $h''$ 는 +값으로서 -15 °C 에서 피크현상을 나타낸다.

이상의 압전정수에 대한 현상을 Rayleigh식에 의해 정성적으로 분석해 보기로 한다. PZT의 유전율 및 탄성율은 일반적으로 고분자 물질보다 훨씬 크다. 즉  $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$  및  $c_2 \gg c_1$  이라 할 수 있다. 따라서 고분자/PZT 복합체에 관한 유전율, 탄성률 및 각 압전정수들은 다음과 같이 근사화 할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{1+2\phi}{1-\phi} \epsilon_1 \quad (2.13)$$

$$c = \frac{2+3\phi}{2(1-\phi)} c_1 \quad (2.14)$$

$$d = \frac{15\phi}{(1-\phi)(2+3\phi)} \cdot \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} d_2 \quad (2.15)$$

$$e = \frac{15\phi}{(1-\phi)^2} \cdot \frac{c_1 \epsilon_1}{c_2 \epsilon_2} e_2 \quad (2.16)$$

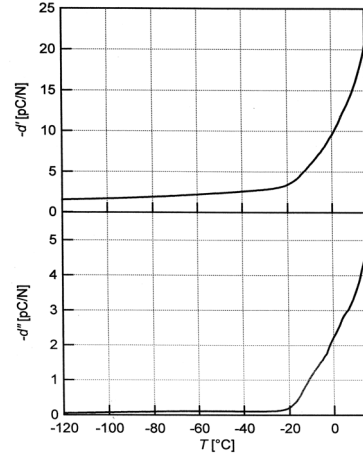
$$g = \frac{15\phi}{(2+3\phi)(1+2\phi)} \cdot g_2 \quad (2.17)$$

$$h = \frac{15\phi}{2(1-\phi)(1+2\phi)} \cdot \frac{c_1}{c_2} h_2 \quad (2.18)$$

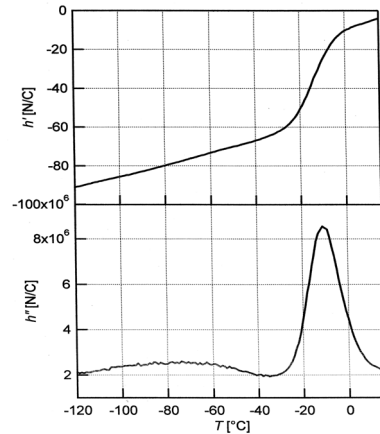
이 경우 PZT상(상2)의 특성이 온도에 무관하다면 복합체의 유전율  $\epsilon$  과 압전정수  $d$ 의 온도 의존성은 분산매의 유전율  $\epsilon_1$ 과 정성적으로 같아야 하며 탄성률  $c$ 와 압전정수  $h$ 의 온도 의존성은 분산매의 탄성률  $c_1$ 과 정성적으로 같아야 한다. 또한 압전정수  $g$ 는 온도에 독립적이어야 한다.

그러나 고온에서는 고분자상의 직류전도도가 현저히 증가하므로  $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ 의 관계가 반드시 성립하는 것만은 아니다. 복합체의 유전율  $\epsilon$  및 압전정수  $d$ 는  $T_g(-15^\circ\text{C})$ 이하에서 분산매 유전율  $\epsilon_1$ 의 온도 의존성과 거의 같은 양상을 보이고 있으나  $T_g$  이상에서는 상당히 다른 온도 의존성을 나타내고 있다. 이것은  $T_g$  이상의 경우 저주파 영역에서 불순물 이온 등에 의한 직류전도도의 증가로 불소고무의 유전율  $\epsilon_1$ 이 급증하여  $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ 의 조건이 성립하지 않기 때문으로 생각할 수 있다.

압전정수  $h$ 는 그 절대값이 전 온도 범위에 걸쳐 불소고무의 탄성률  $c_1$  같은 온도 의존성을 나타내고 있어 식(2.14) 및 (2.18)의 결과와 일치한다.



〈그림 2〉 불소고무/PZT 복합체  $\phi = 0.5$ 에 대한 압전정수  $d$ 의 온도분산(10 Hz)  
 〈Fig. 2〉 Temperature dispersion of piezoelectric  $d$  constant for FKWPZT composite ( $\phi = 0.5$ ) at 10 Hz



〈그림 3〉 불소고무/PZT 복합체  $\phi = 0.5$ 에 대한 압전정수  $h$ 의 온도분산(10 Hz)  
 〈Fig. 3〉 Temperature dispersion of piezoelectric  $h$  constant for fluoro-rubber/PZT composite ( $\phi = 0.5$ ) at 10 Hz

#### 4. 결 론

본 연구에서는 불소고무/PZT 복합체의 유전 및 압전특성을 측정하여 2상분산계의 복합체에 적용하여 분석하였다. 그 결과 Rayleigh식은 정성적으로 실험결과와 잘 일치함을 나타냈으며 체적분율에 대한 복합체는 Bruggeman식이 실험결과와 더욱 잘 일치하였다.

#### 〔참 고 문 헌〕

- [1] Lord Reyleigh, "On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium", Phil. Mag. Vol. 34, pp. 481~502, 1892.
- [2] D. A.G. Bruggeman, "Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogonen Substanzen", Annalen der Physik. Vol. 24, pp. 636~679, 1935.
- [3] W. R. Tinga, W. A. G. Voss and D. F. Blossy, "Generalized Approach to Multiphase Dielectric Mixture Theory", J. Appl. Phys. Vol. 44, pp. 3897~3902, 1973.
- [4] Koji Asami, "Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy", Progress in Polymer Science, Vol. 27, No. 1, pp. 1617~1659, 2002.
- [5] T. Hanai and K. Sekine, "Theory of dielectric relaxations due to the interfacial polarization for two-component suspensions of spheres", Colloid Polym. Sci. Vol. 264, pp. 888~895, 1986.