

Barium Titanate를 固相反應으로 合成할때 膨脹에 影響을 주는 雰圍氣燒成에 關한 研究

李應相 · 林大永
漢陽大學校 無機材料工學科
(1986年 6月19日 接受)

A Study on Atmosphere Sintering to affect the Abnormal Expansion in Solid-Solid Reaction of BaTiO₃

Eung-Sang Lee and Dae-Young Lim
Dept. of Inorganic Materials of Hanyang Univ.
(Received June 19, 1986)

ABSTRACT

When barium titanate was synthesized in solid-solid reaction, the abnormal expansion occurred from 900°C to 1100°C.

The equi molecular mixture of BaCO₃ and TiO₂ was sintered from 900°C to 1300°C on the condition of air, vacuum and CO₂ atmosphere. After that the specimens were tested closely with XDR, Dilatometer and SEM. The result indicated that:

1. Volume expansion to be synthesized barium titanate in solid-solid reaction was affected by atmosphere sintering.
2. The solid reaction to form barium titanate in vacuum atmosphere occurred faster than that in air atmosphere.

In vacuum atmosphere, the maximum volume expansion was about 30% at 900°C for 2 hrs.

3. The solid reaction to form barium titanate in CO₂ atmosphere occurred slower than that in air atmosphere.

In CO₂ atmosphere, the maximum volume expansion was 13% at 1000°C for 2 hrs.

4. According to the result of x-ray, the expansion was caused by the reaction to form BaTiO₃ and change Ba₂TiO₄ into BaTiO₃.

I. 序 論

BaTiO₃는 높은 誘電率을 갖고 있고 물에 溶解되지 않으며 熱에도 安定한 電子材料로서 現在 B. L. C. (Barrier Layer Condenser)나 M. L. C. (Multi Layer Condenser)의 主된 材料이며 壓電性이 있어서 壓電體로서도 널리 利用되고 있는 材料이다.^{1) 2)}

이와같은 BaTiO₃ 材料를 BaCO₃ 와 TiO₂ 混合物로서 合成할 경우 900°C ~ 1100°C 사이에서 急激한 膨脹이 일어난다. 이 異常膨脹에 대해서 몇편의 論文이 報告되어 있지만 이것들은 CO₂ 發生과 關係되어 있고 CO₂ 發生이 停止한 1000°C 以上の 膨脹에 對해서는 明確하게 밝혀지지 않았다. 따라서 本論文에서는 雰圍氣를 바꾸어 固相反應 實驗을 행하였으며, 이 異常膨脹

을 $BaCO_3$ 分解 및 固相反應에 隨伴하는 結晶相의 變化와 組織變化和 關聯시켜 檢討하였다.

II. 實驗方法

1. 原料의 特性 및 試片製作

本實驗에 使用한 原料는 高純度 $BaCO_3$ (日本化學, NO. 51001-01, 99.85%, 2~5 μm)와 Rutile 粉末(國產化學, NO. E1117795, 96.4%, 0.3~1 μm)이다. Fig. 1은 TiO_2 , $BaCO_3$ 와 二原料를 等mole比로 混合했을때의 T. G 結果이다. TiO_2 는 1300°C까지 減量없이 安定하게 나타나며, $BaCO_3$ 는 900°C~1000°C 사이에서 急激한 減量이 나타나며 1050°C附近에서 減量이 停止된다. 또한 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 等mole比로 混合했을경우 $BaCO_3$ 보다 낮은 온도에서 減量을 보이고, 1000°C에서 減量이 停止된다. 이것은 $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaO + CO_2 + TiO_2$ 의 反應보다 $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ 의 反應을 意味하며, 二原料

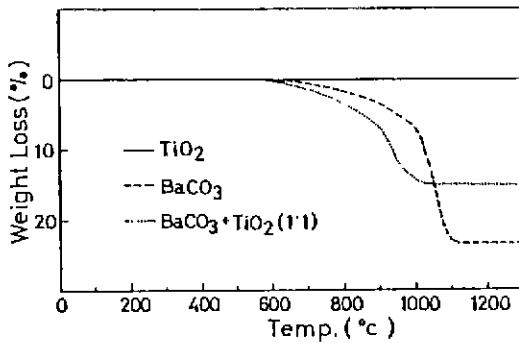


Fig. 1. T. G curves of $BaCO_3$, TiO_2 and $BaCO_3 - TiO_2$ mixture

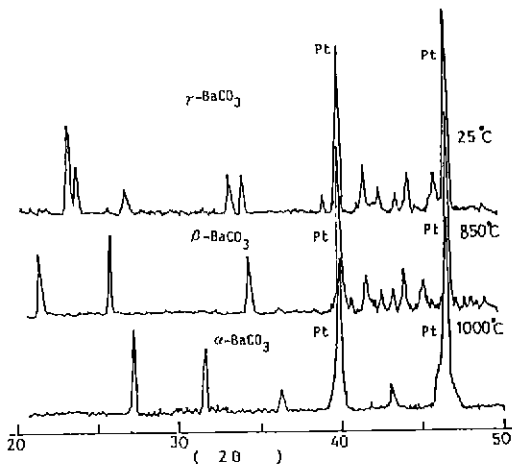


Fig. 2. Hot stage X-ray diffraction pattern of $BaCO_3$

가 混合되어 있을때 $BaTiO_3$ 의 生成으로 因하여 $BaCO_3$ 의 分解가 빨리 일어난다.

Fig. 2는 $BaCO_3$ 의 高溫 x-ray의 結果이다. 25°C의 常溫에서는 Monoclinic type인 $\gamma-BaCO_3$ 이며, 850°C가 되면 $\gamma-BaCO_3$ 가 Hexagonal type인 $\beta-BaCO_3$ 로 轉移하며 1000°C附近에서는 $\beta-BaCO_3$ 가 Cubic type인 $\alpha-BaCO_3$ 로 轉移한다. $BaCO_3$ 의 相轉移는 어떤 反應에도 獨立的으로 나타난다. Fig. 3은 Rutile 粉末의 高溫 x-ray 結果이다. Rutile의 경우는 1000°C以上の 高溫에서도 相의 變化 없이 安定하게 나타났다.

混合은 plastic ball mill을 使用하여 24 hr 동안 하였고 靜水壓 press를 使用하여 1000 kgf/cm²의 壓力에서 成形을 하였다.

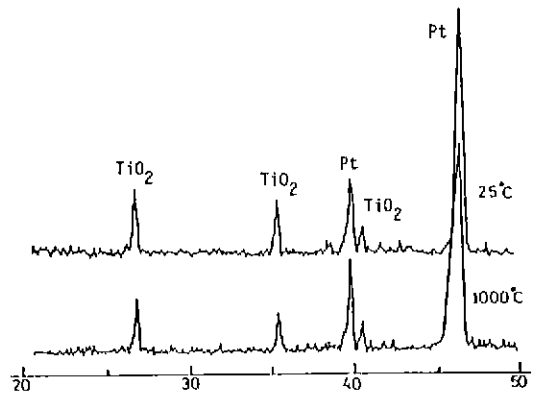


Fig. 3. Hot stage X-ray diffraction pattern of TiO_2

2) 霧圈氣 燒成實驗

Gas를 發生시키는 固相反應은 燒成霧圈氣의 많은 影響을 받는다. 本實驗에서는 燒成霧圈氣를 空氣中, 眞空中과 CO_2 中의 3가지 條件으로 變化시켰다. 眞空霧圈氣는 眞空爐를 使用하였고, 眞空度는 CO_2 發生을 考慮하여 10^{-2} Torr로 調節하였다. CO_2 霧圈氣는 mullite 円型管에 CO_2 gas를 注入시켜 實驗을 行하였고, 이때 殘余空氣를 充分히 除去하기 위해서 燒成前 30分間 CO_2 gas를 흘려 보낸後 mullite 管의 內部壓力이 1 atm이 되도록 하였다. 燒成은 800°C~1300°C까지 100°C 간격으로 各을 最高溫度로 하여 2時間 維持시킨후 爐內에서 自然冷却시켰다. 이때 昇溫速度는 10°C/min이었다.

3) 熱膨脹測定, x-ray 分析 및 電子顯微鏡分析
燒成體의 熱膨脹은 KSL 3114에 依하였고, x-ray와 電子顯微鏡을 利用하여 生成된 結晶相과 微細構造를 觀察하였다.

III. 結果 및 考察

1) 燒成雰圍氣에 의한 線膨脹率

Fig. 4는 空氣中에서 燒成시킨 試片의 길이 方向의 線膨脹率이다. 全般的인 傾向은 900°C부터 急激한 膨脹을 일으키고, 1100°C에서 最高 13%에 이른다.

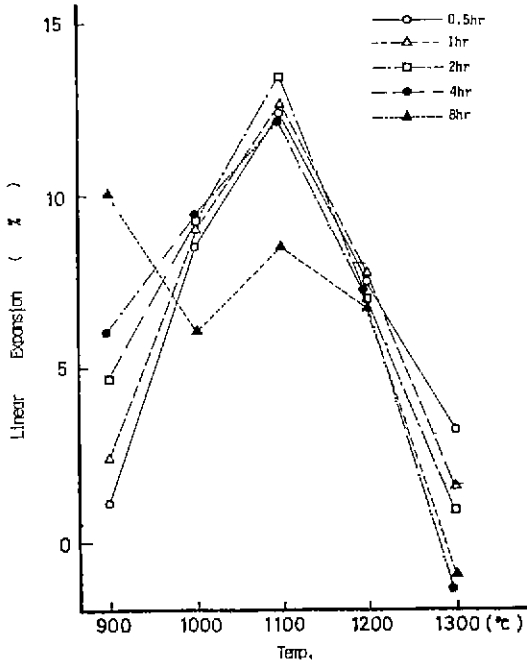


Fig. 4. Linear expansion of various holding time at each time

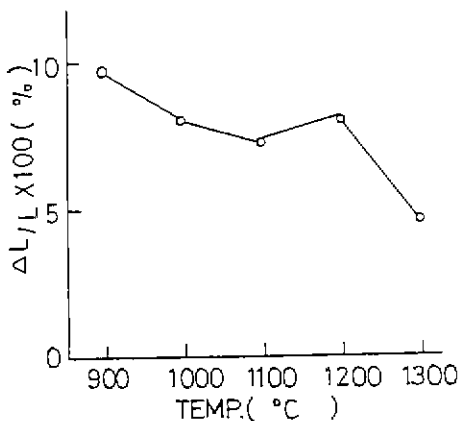


Fig. 5. linear expansion of sintered specimen at each temperature for 2hrs in vacuum

維持時間에 따른 變化는 1000°C까지는 維持時間이 길어 질수록 膨脹이 커지며 1100°C에서 2時間 維持 시킬때까지는 膨脹이 커지다가 時間이 길어지면 收縮의 傾向이 보인다. 1200°C와 1300°C에서는 收縮이 일어나는 溫度範圍이며, 維持時間이 길어지면 길어질수록 收縮의 現象이 보인다. 900°C까지의 膨脹은 앞의 T.G 結果에서 살펴본것과 같이 BaCO₃와 TiO₂의 混合物에서 BaCO₃를 生成시키면서 CO₂가 發生되는데 이 CO₂ 發生이 膨脹의 原因이라고 생각되며 1000°C以上에서의 膨脹의 原因은 相과의 關係에서 說明하였다. Fig. 5는 眞空雰圍氣에서 燒成시킨 試片의 길이 方向의 線膨脹率이다. 全般的인 傾向은 空氣中에서 燒成시켰을때와 같은 傾向을 보이고, 最大膨脹은 空氣中보다 빠른 900°C에서 約 10%를 나타낸다. 900°C에서 最大膨脹을 나타낸후 燒成溫度가 높아질수록 收縮을 한다.

Fig. 6은 CO₂雰圍氣에서 燒成시킨 試片의 길이 方向의 線膨脹率이다. 全般的인 傾向은 1000°C에서 2時間 燒成할 경우 約 5%의 最大膨脹을 나타내고 1100°C에서는 維持時間이 1時間까지는 膨脹하다가 2時間이상에서는 收縮을 한다. 1200°C에서는 維持時間이 길어질수록 增加하고 있다. Ba₂TiO₄는 空氣中에서와 같은 形態이며 維持時間이 길어 질수록 膨脹이 조금씩 增加하나 1000°C에서는 維持時間이 2時間까지는 계속 增加하다가 4時間부터는 約 0.7%의 急激한 收縮現象을 보인다. 1100°C에서는 1時間 維持시킬때까지는 約 4.3%까지 增加하다가 維持時間이 2時間이상이면 收縮을 한다.

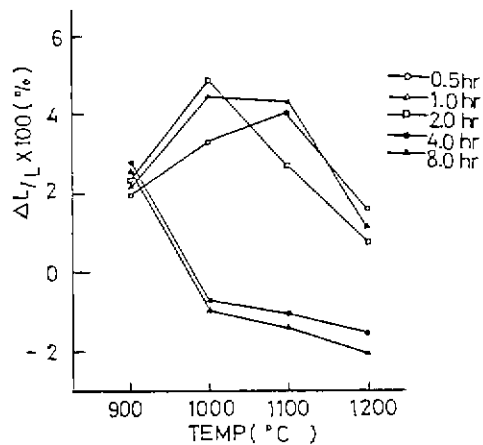


Fig. 6. Linear expansion of each temperature for various holding time in CO₂ gas

2) 燒成雰囲気 에 의한 體積膨脹

Fig. 7은 3 가지 雰囲気에서 800°C ~ 1300°C 까지 燒成시킨 試片의 體積膨脹이다. 全般的으로 線膨脹과 같은 傾向을 보이고 있으나, 空氣中에서 燒成한것은 800°C의 體積膨脹이 11%에서 1000°C의 32%까지 膨脹을 하고 이 이상 燒成溫度가 높아지면 膨脹은 減少한다.

線膨脹과 體積膨脹을 比較하면 體積膨脹의 경우 1000°C와 1100°C에서 비슷하게 나타나며 두께方向의 膨脹의 差異로 因해서 最大體積膨脹의 溫度는 1000°C가 된다. 眞空中에서 燒成한것은 800°C에서 18%의 體積膨脹을 보이고, 900°C에서 30%의 最大體積膨脹을 나타낸다. 燒成溫度가 더욱더 높아지면 收縮을 하고 1300°C에서 12%까지 減少한다. CO₂ 中에서 燒成할 경우는 體積膨脹이 작게되며 900°C에서는 2% 膨脹을 한다. 1000°C에서는 13%까지 膨脹을 하며 1300°C에서 12%의 收縮을 한다.

3) X-Ray 結果

Fig. 8은 燒成雰圍氣를 바꾸어 各溫度에서 2時間 燒成 했을때의 X-線의 相對強度를 表示했다. 空氣中에서 燒成한 경우에는 BaCO₃가 1000°C附近에서 消滅하지만 TiO₂는 1100°C以上까지 殘存한다. BaTiO₃는 900°C以前에서 生成을 시작하여 1000°C에서 生成量이 增加하고 있다. 中間生成物인 Ba₂TiO₄는 800°C附近에서 生成을 시작하고, 1000°C에서 最大로 生成하고 그후 減少한다.

眞空雰圍氣에서 燒成한 경우 BaCO₃는 900°C, TiO₂는 1000°C附近에서 消滅하고 BaTiO₃는 急激히 增加하고 있다. Ba₂TiO₄는 空氣中에서의 같은 形態이며 800°C보다 낮은 溫度에서 生成이 되어 900°C에서 最大로 生成을 한후 減少한다. CO₂ 雰圍氣에서 燒成한 경우에는 BaCO₃가 1200°C까지 殘存하나 BaTiO₃의

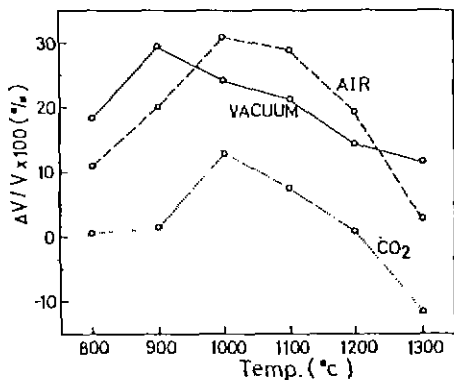


Fig. 7. Volume expansion of each temperature for 2hrs in air, vacuum and CO₂ atmosphere

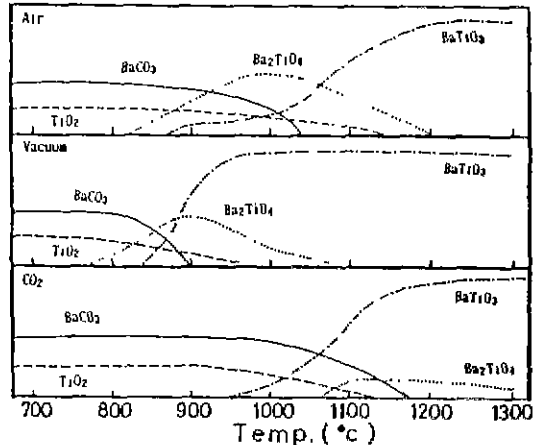


Fig. 8. X-ray relative intensity of each temperature for 2hrs in air, vacuum and CO₂ atmosphere

生成은 1000°C附近에서 增加하고 있다. Ba₂TiO₄의 生成은 크게 抑制받으며 生成量도 크게 들어 든다. X-ray 結果에서 生成相과 體積膨脹의 關係를 살펴보면 膨脹이 增加할경우 BaCO₃는 거의 消滅하고 BaTiO₃의 生成이 急增하기 시작하며 Ba₂TiO₄는 最大로 生成된다. 그러므로 Ba₂TiO₄의 生成過程이 膨脹의 原因과 깊은 관계가 있다. Ba₂TiO₄의 生成式은 2BaCO₃+TiO₂ → Ba₂TiO₄+2CO₂의 式과 달단 生成된 BaTiO₃에 BaCO₃가 反應하여 生成되는 式 즉 BaCO₃+TiO₂ → BaTiO₃, BaTiO₃+BaCO₃ → Ba₂TiO₄+CO₂의 2가지 可能性이 있다.⁴⁾ 本實驗에서는 眞空中과 空氣中에서는 Ba₂TiO₄의 生成이 먼저 일어나지만 固相反應이 遲延되는 CO₂ 雰圍氣의 結果를 살펴보면 BaTiO₃가 生成되고 그후 Ba₂TiO₄가 生成된다. 이것은 BaTiO₃와 BaCO₃의 反應이 空氣中과 眞空中에서는 상당히 빨리 進行되고, Ba₂TiO₄가 相當量 生成되지만 CO₂ 雰圍氣에서는 反應이 늦어 生成된 BaTiO₃가 存在하다가 Ba₂TiO₄를 生成시킨다고 생각된다. 그러므로 Ba₂TiO₄의 生成式은 BaCO₃+TiO₂ → BaTiO₃+CO₂, BaTiO₃+BaCO₃ → Ba₂TiO₄+CO₂라고 생각되며 KUBO 등이 發表한 論文과 一致하고 있다.^{4) 5) 6)} Ba₂TiO₄의 構造는 아직까지 明確하게 알려지지 않았고, Ba₂TiO₄의 生成 및 膨脹과 關係를 계속 研究中에 있다.

4) 微細構造

Fig. 9는 各 雰圍氣에서 最大體積膨脹이 일어나는 溫度에서 燒成한 試片의 微細構造이다. 空氣中과 眞空中에서 CO₂를 發生한 흔적으로 約 2 μm의 pore가 군데 군데 形成되어 있다. 이 微細構造에서 眞空中에

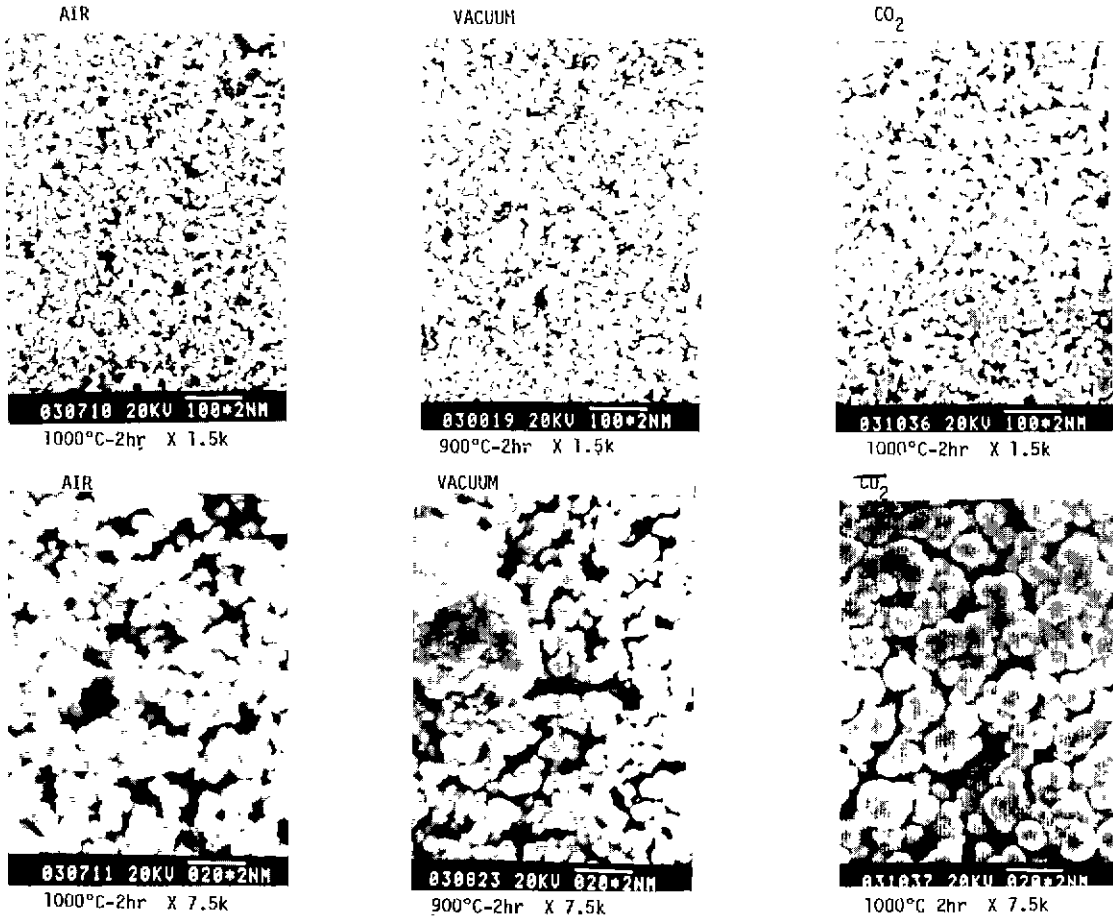


Fig. 9. Micro structure of samples to be maximum volume expansion sintered in air, vacuum, and CO₂ atmosphere

서 燒成할 경우 앞서 說明한 固相反應을 일으키는 것 외에는 特別한 組織的 變化는 일어나지 않는다. 그러나 CO₂ 雰圍氣에서 燒成한 試片의 경우 CO₂ 發生의 흔적인 커다란 pore가 形成되지 않았고, 粒子的 크기도 grain 形態로 크게 形成된다. CO₂ 雰圍氣에서 燒成한 경우는 앞서 X-ray의 結果와 같이 反應이 遲延되며 膨脹이 적게 일어나는 것과 잘 一致하고있다.

Fig. 10은 CO₂ 雰圍氣에서 1000°C 2hrs 燒成시킨 試片表面에서 發見할수 있었던 needle形態의 微細構造이다. 最大膨脹의 溫度와 needle生成의 溫度가 一致하고 있으며, 膨脹과 needle 形成에 關해서 앞서 發表한 論文과도 잘 一致하고 있다.⁷⁾ E. D. S 分析結果 空氣中에 形成되었던 needle과 같이 BaCO₃ 過量에 TiO₂ 少量 存在하는 Ba₂TiO₄로 予想되거나 Ba와 Ti의 Energy gap이 작기 때문에 定량에 問題點이 있었다.



Fig. 10. Micro structure of sintered surface at 1000 °C for 2hrs in CO₂ gas

IV. 結 論

- 1) BaTiO₃를 固相反應으로 合成할때 일어나는 膨脹은 燒成雰圍氣의 影響을 많이 받는다.
- 2) 眞空雰圍氣는 空氣中보다 反應이 빨리 進行되고 最大體積膨脹은 900°C에서 2 hrs. 燒成할 경우 約 30%가 된다.
- 3) CO₂雰圍氣는 眞空中보다 反應이 遲延되며 最大體積膨脹은 1000°C에서 2hrs. 燒成할 경우 約 13%이다.
- 4) Needle의 生成은 膨脹과 關係가 깊고 Ba₂TiO₄로 생각되어진다.
- 5) 固相反應時의 膨脹은 X-ray 結果에 의해 Ba₂TiO₄가 生成하고, BaTiO₃로 變할때 까지의 反應으로 생각되어지나 그 以上の 結果는 계속 研究中에 있다.

REFERENCE

1. Kiyoshi Okazaki, Ceramic Engineering for Dielectrics, 3rd. (1983)
2. Kiyoshi Okazaki, "On the Sintering Process of

Barium Titanate Ceramics Especially on the Liberation CO₂ from the Raw Mix at High Temperature", *J. Ceram. Assoc. Japan.* **66**(3) p 59~65 (1985)

3. Kiyoshi Okazaki, "Anomalous Expansion in the Firing Process of Piezoelectric Ceramics Containing PbO", *J. Ceram. Assoc. Japan.* **73**(1), p 117~124 (1965)
4. 久保輝一郎, 加藤誠軌, "酸化チタンと炭酸バリウムとの固相反應", *工業化學雜誌*, **70**,(6), p 847~853 (1967)
5. J.C. Mutin, J.C. Niepce, "About Stoichiometry of Poly Crystalline BaTiO₃ Synthesized by Solid-solid Reaction", *J. Mater. Sci. Let.* **3**, p 591~592 (1984)
6. A BEAUGER, J.C. MUTIN, "Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃", *J. Mater. Sci.* **18** p 3543~3550 (1983)
7. 李應相, 林大永, "Barium Titanate를 固相反應으로 合成할때 일어나는 異常膨脹에 關한 研究", *韓國窯業學會誌*, **22**,(6) p 9~14 (1985).