

BaCO₃-TiO₂ 계의 고상반응에 관한 연구

이응삼 · *황성연 · 임대영
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
*한양여자 전문대학 도예과
(1987년 7월 6일 접수)

A Study on Solid Reaction of BaCO₃-TiO₂ System

Eung-Sang Lee, *Sung-Yean Whang and Dae-Young Lim

Dept. of Inorganic Materials of Hanyang Univ.

*Dept. of Ceramics of Hanyang Womens Junior College.

(Received July 6, 1987)

요 약

BaCO₃-TiO₂ 계의 고상반응을 소지의 팽창과함께 고려하기 위하여 확산 coupling 실험을 수행하였다. BaCO₃ 시편과 TiO₂ 시편을 Pt-mark 번으로 disc 를 만들어 900-1000°C 사이를 25°C 간격으로하여 각각의 소성온도에서 2시간 유지시켰다. 그 후 확산 coupling 시편을 resin 으로 고정할 후 연마하여 반응층을 SEM 및 EDS 를 사용하여 관찰하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. BaCO₃-TiO₂ 계에서 Ba²⁺ 가 확산성분이며 TiO₂ 쪽으로 일방적인 확산이 진행된다.
2. BaCO₃ 층과 Ba₂TiO₄ 층은 열팽창 계수차로 인하여 냉각도중 crack 이 발생한다.
3. Ba₂TiO₄ 는 BaTiO₃ 와 BaO 의 반응으로 TiO₂ 소지내에 생성되며 porous 한 조직을 갖고 소지팽창의 원인이 된다.
4. BaTiO₃ 는 BaO 와 반응하여 곧 Ba₂TiO₄ 가 되나 Ba₂TiO₄ 와 TiO₂ 가 반응하여 생성된 것은 Ba²⁺ 의 확산거리가 멀기때문에 층으로 존재한다.

ABSTRACT

Diffusion coupling experiment was done to study expansion of body and solid reaction in BaCO₃-TiO₂ system. Specimen of BaCO₃ and TiO₂ was formed with Pt-mark's method. Each specimen was fired at interval of 25°C from 900°C to 1000°C for 2hrs. After that, specimen was fixed with resin and polished. Product layers of specimen were observed with SEM and EDS.

The result were following;

1. Diffusion component is Ba²⁺, which diffuse toward TiO₂.
2. Large crack between layer of BaCO₃ and Ba₂TiO₄ was generated because of difference of thermal expansion coefficient.

3. Ba₂TiO₄ is formed to TiO₂ body by the reaction of BaTiO₃ and BaO and its structure is very porous.
4. BaTiO₃ changes immediately to Ba₂TiO₄ by the reaction of BaO. But BaTiO₃ which formed by the reaction of TiO₂ and Ba₂TiO₄ exists as layer because the diffusion distance of Ba²⁺ is far.

1. 서 언

BaTiO₃는 높은 유전율을 갖고 물에도 녹지않으며 열에도 안정하기 때문에 유전체재료나 압전체재료로서 널리 사용되고 있다. 이와같은 BaTiO₃는 주로 BaCO₃ 분말과 TiO₂ 분말을 사용하여 고상반응으로 합성하나 900-1100°C 사이에서 급격한 팽창이 일어나기 때문에 하소공정을 거치지 않고서는 치밀한 소지를 얻을 수 없다. 저자들은 이 팽창의 원인에 관하여 BaCO₃ 분해 반응 실험 및 BaCO₃와 TiO₂ 등 mole 비 혼합물에 대한 분위기 소성실험을 수행하여 팽창의 model을 제시하였다.¹⁻³⁾ 즉, BaTiO₃가 BaCO₃와 반응하여 Ba₂TiO₄를 생성시킬때 molar volume이 2배로 되면서 큰 팽창이 일어나므로 Ba₂TiO₄의 생성이 주된 원인이 된다. 이차상인 Ba₂TiO₄의 생성과정에 대하여 Templeton과 Pask 등은 열역학적 data를 가지고 오직 BaTiO₃ + BaCO₃ → Ba₂TiO₄ + CO₂의 식에 의해서만 생성된다고 보고하였다.⁴⁾

이러한 고상반응 실험들은 X-ray 분말법을 이용한 분석 결과로서 각 상들의 미세조직이나 특징에 대해서는 자세하게 저론되지 못하였다. 따라서 본 실험에서는 BaCO₃와 TiO₂의 확산실험을 수행하여 BaCO₃와 TiO₂계면에서 일어나는 고상반응과 생성되는 BaTiO₃와 Ba₂TiO₄의 반응층을 EDS와 X-ray를 사용하여

미세조직적 특성을 관찰하고 제시한 팽창의 model을 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2-1 확산 coupling 시편의 제작

확산 coupling 시편의 제작은 1000 kgf/cm²의 압력에 서 isostatic press를 사용하여 10 mmφ × 3.4 mm의 disc로 성형하였으며 이때 BaCO₃의 성형체는 이론밀도의 65.5%, TiO₂의 성형체는 이론밀도의 47.6%이었다. TiO₂ 시편은 직경 10 μm의 Pt-wire를 Fig.1-A처럼 설치하여 확산성분확인에 사용하였다.

각 시료는 접촉이 원활하게 될 수 있도록 #1000의 연마재를 사용하여 접촉면이 평활하도록 연마하였다.

2-2 확산 coupling 시편의 소성실험

확산 coupling 시편은 Fig.1-B와 같이 Pt plate 위에 TiO₂ 시편을 올려놓고 그 위에 BaCO₃ 시편을 올려 놓은후 BaCO₃ 시편위에 또다른 Pt plate를 설치하고 30 gm의 alumina block을 올려 놓았다. Pt plate는 BaCO₃와 TiO₂ 시편이 alumina plate와 alumina block을 오염시키는 것을 방지하기 위하여 설치하였고 alumina block은 시료들이 상호간에 접촉이 잘 될 수 있도록 하기 위하여 설치하였다.

소성은 900°C에서 1000°C까지 25°C 간격으로 각 각을 최고 소성온도로 하여 2시간 유지시킨후 르내에

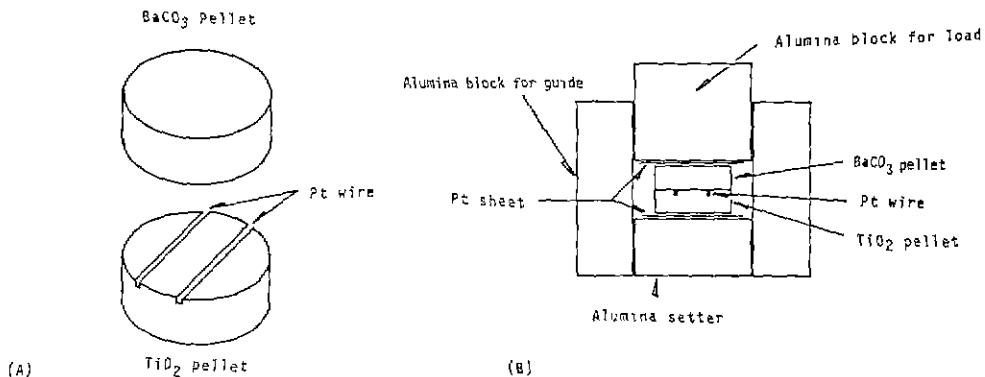


Fig. 1. Schematic diagram of preparation of Pt marker (A) and reaction couple in the specimen holder (B)

서 자연 냉각시켰다.

2-3 확산성분의 확인 및 반응층의 분석

확산성분을 확인하기 위하여 Pt-mark 법을 사용하였다.^{1~9)} 소성후의 확산 coupling 시료들은 resin 으로 고정시킨후 반응의 진행방향에 평행하게 diamond cutter 로 절단하였다. 절단면은 # 200, # 400, # 800, 그리고 # 1000 의 연마재로 연마한후 2 μm 의 diamond paste 를 사용하여 끝마무리를 하였다.

그후 반응층이 Pt-wire 를 중심으로 어느쪽에 형성되는지를 관찰하여 확산성분이 BaCO₃ 나 TiO₂ 또는 BaCO₃ 와 TiO₂ 가 상호 확산하는지를 확인하였다.

반응층은 SEM과 EDS를 사용하여 자세하게 관찰하였고 면분석과 선분석에 사용된 X-ray 는 Ba 원소의 L_α Energy 4.465 KeV와 Ti 원소의 K_α 4.508 KeV 차이가 너무 근소하여 겹쳐서 나오므로 5.2 KeV 의 Ba 의 제 2차 peak 를 사용하였다.

또한 반응층을 보다 정확하게 분석하기 위하여 반응층을 수직방향으로 분리시켜 반응층의 면적을 넓게한 후 X-ray diffraction patterns 의 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 확산성분과 방향

Fig.2는 1000°C 에서 2시간 유지시킨 확산 coupling 시편으로 성분이 확산되어 반응층이 생성되었음을 보

여준다.

Pt-wire 는 EDS의 결과와 같이 BaCO₃ 시편과 반응층사이에 존재하고 있다. 반응층은 두 시편의 처음 경계에서 TiO₂ 내쪽에 형성되고 확산성분인 Ba²⁺ 가 TiO₂ 쪽으로 일방적으로 확산하고 있음을 나타낸다. 확산은 Thermal activated process 이므로 일반적으로 결합에너지 즉, 내부에너지가 작은쪽이 확산하기가 용이한데 BaCO₃ 와 TiO₂ 의 결합에너지는 TiO₂ 가 BaCO₃ 보다 상당히 크므로 BaCO₃ 와 TiO₂ 계의 확산성분은 Ba²⁺ 가 된다.

3-2 반응층의 분석

Fig.3에 1000°C 에서 2시간 유지시켰을때 생성된 반응층의 미세구조를 나타내었다. 반응층과 BaCO₃ 시편사이에 큰 crack 이 형성되었는데 이것은 BaCO₃ 와 반응층간의 열팽창 계수차이로 인하여 냉각도중에 발생된 crack 이라고 생각된다. 이 반응층은 TiO₂ 내쪽에 Ba²⁺ 의 일방적인 확산에 의해 생성된 것을 알 수 있다.

이 반응층은 Fig.4와 같이 900°C 에서 1000°C 로 소성온도가 높아지면 점차 두꺼워진다. BaCO₃ 와 TiO₂ 의 등 mole 비 혼합물에서 900 - 1000°C 사이에 계속 팽창이 진행되므로^{1~9)} 이 반응층의 생성 및 성장과 소지의 팽창은 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig.5에 반응층의 Ba에 의한 선분석과 면분석결

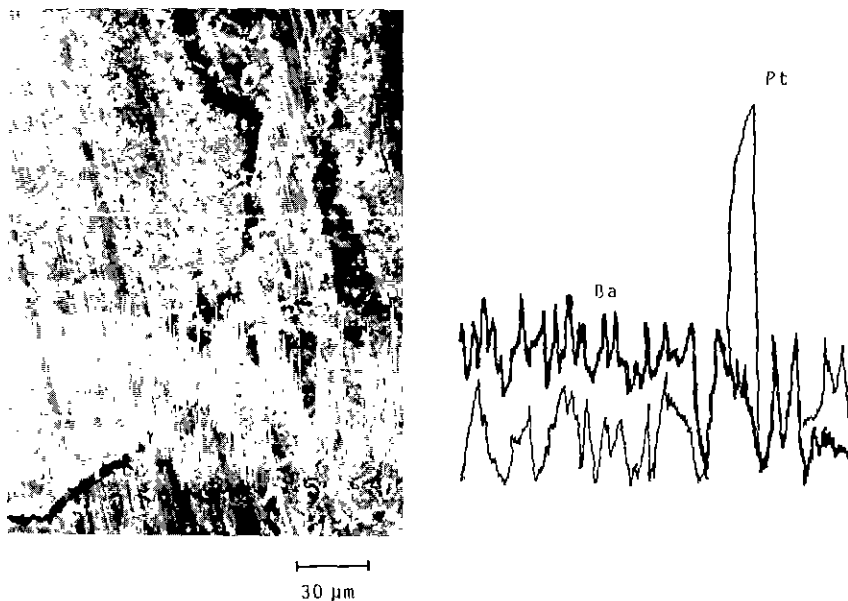


Fig. 2. Line scanning by Pt and Ba of the specimen heated at 1000°C for 2h.

과를 나타내었다. TiO₂ 내부에 생긴 반응층의 Ba의 선분석 peak 강도는 BaCO₃의 Ba의 peak 보다 작고 반응층 중간부분에서 더욱 작게 나타나고 있으며 반응

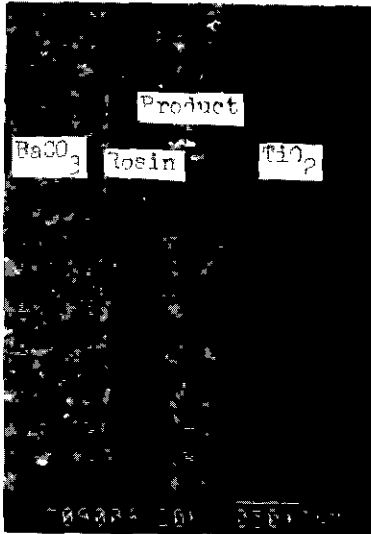


Fig. 3. Microstructure of parallel section in diffusion coupling specimen fired at 1000°C for 2hrs.

층과 TiO₂ 시편의 경계부분에서 다시 Ba peak의 강도가 높게 나타나고 있다. 선분석의 경우도 Ba의 농도가 반응층의 중간부분은 작게 TiO₂의 경계부분에서는 다시 높게 나타나고 있어 두개의 반응층이 존재하고 있음을 보여주고 있다.

Fig.6은 반응층과 TiO₂ 경계영역을 좀 더 자세하게 관찰한 것으로 두개의 반응층이 존재하는 것을 잘 나타내고 있다. A의 반응층이 먼저 생성되고 B의 반응층이 나중에 생성되는데 A의 반응층은 입자가 크고 조직이 porous 하며 B의 반응층은 조직이 치밀한 것을 알 수 있다.

이 두 반응층의 정확한 결정상을 조사하기 위하여 반응층을 수직으로 쪼개어 반응층의 단적을 넓게해서 X-ray 시료를 만들어 실험하였다. 그 결과 A의 반응층은 Ba₂TiO₄의 결정상, B의 반응층은 BaTiO₃의 결정상임을 알았다.

본 실험에서 Ba₂TiO₄가 먼저 생성되고 BaTiO₃가 나중에 생성되나 Ba₂TiO₄는 $2BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow Ba_2TiO_4 + CO_2$ 의 반응식에 의해 생성되기보다는 반응 초기에 $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ 의 반응식에 의해 두 시편의 경계면에서 막막의 BaTiO₃가 먼저 생성된 후 BaCO₃에서 Ba²⁺ 확산에 의해 BaTiO₃ + BaCO₃ → Ba₂TiO₄ + CO₂의 반응식이 계속 진행되어

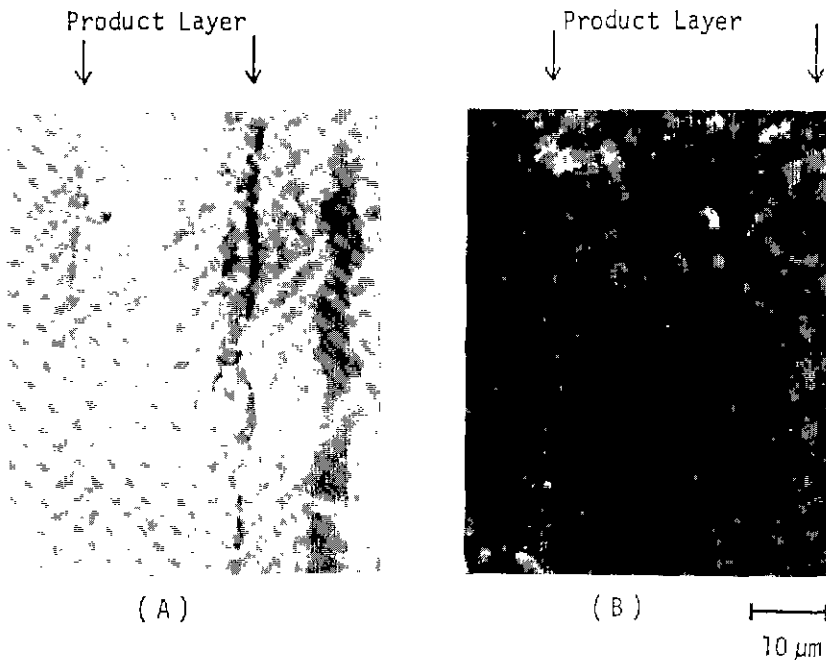


Fig. 4. SE micrographs of product layer fired at 900°C (A) and 100°C (B) for 2h.

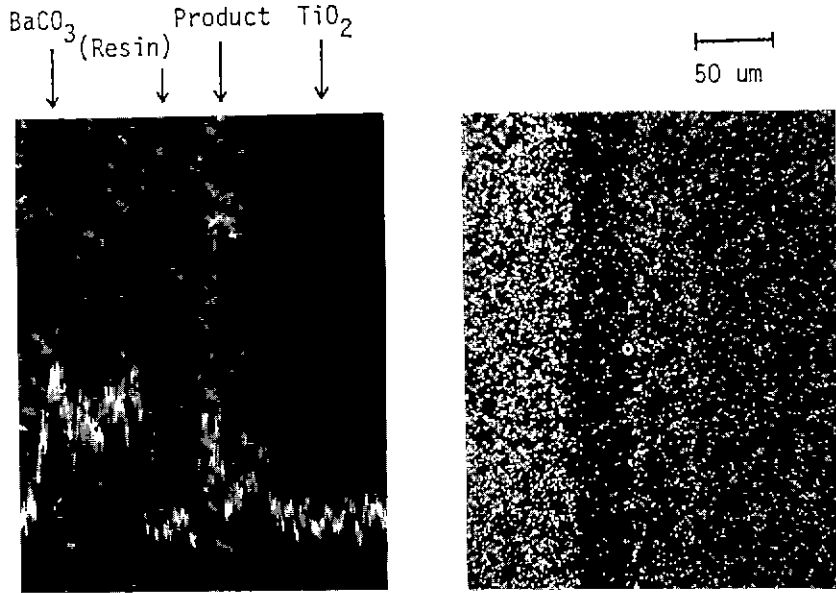


Fig. 5. SE photograph of the specimen heated at 1000°C for 2h, line profile (left) and characteristic X-ray image of Ba (right).

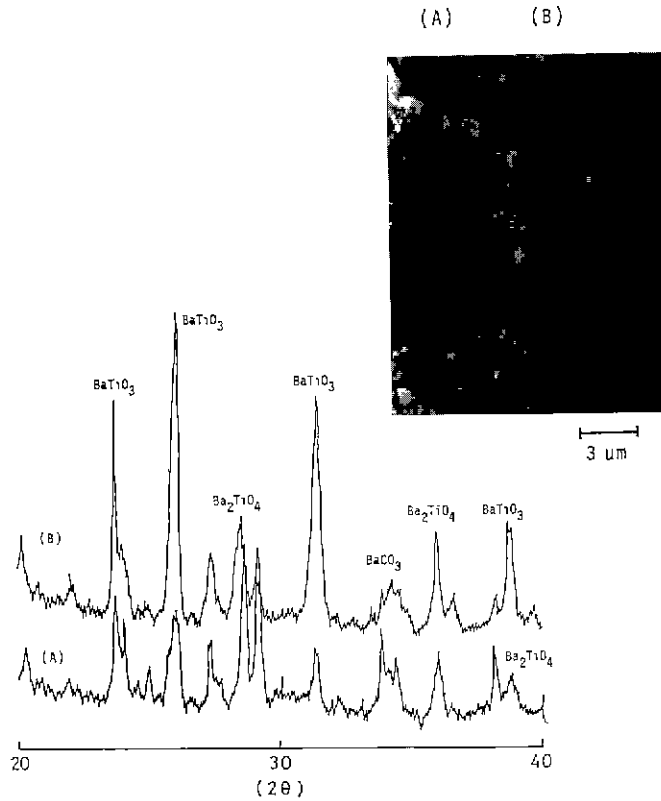


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of product layers fired at 1000°C for 2hrs.

Ba₂TiO₄ 가 생성된다고 생각된다. 반응초기에 BaTiO₃의 반응층을 관찰할 수 없었던 것은 BaTiO₃는 열역학적으로 Ba₂TiO₄ 보다 먼저 생성이 가능하나 BaTiO₃ + BaCO₃ → Ba₂TiO₄ + CO₂의 반응식은 Ba²⁺의 확산과 활성화에 의해 10°C/min의 승온조건에서 빨리 진행되기 때문이다. 반응이 진행되어 Ba₂TiO₄의 반응층이 두꺼워지면 Ba의 확산거리가 멀기때문에 생성된 BaTiO₃층은 곧 Ba₂TiO₄로 변하지 않고 층을 이루고 그 층은 점점 두꺼워져서 SEM으로 관찰이 가능하게 된다.

BaTiO₃의 밀도는 6.02 g/cm³ 이고 Ba₂TiO₄의 밀도는 5.16 g/cm³으로 BaTiO₃는 치밀한 미세 구조를 하고 있으나 BaTiO₃가 BaO와 반응하여 생성될 때

molar volume이 2배가 되어 팽창되면서 porous한 미세 구조를 하고 있다고 생각된다.

Fig. 7은 확산 coupling 시편에 공존하고 있는 BaCO₃ 단미와 TiO₂ 단미 그리고 Ba₂TiO₄ 반응층의 미세 구조이다. BaCO₃층은 CO₂ 발생의 흔적인 pore를 형성시키고 있으나 BaCO₃의 활성화에 의하여 비교적 치밀한 조직을 하고 있다. TiO₂층도 pore의 형성없이 치밀한 조직을 하고 있다. 상당량 생성된 Ba₂TiO₄ 반응층은 TiO₂내부에 Ba²⁺의 확산에 의해 생성되나 매우 porous한 조직을 하고 있다.

BaCO₃-TiO₂계에서의 고상반응은 Fig. 8과 같이 일어나며 소지의 팽창과 관련지어 고찰하면 Ba₂TiO₄

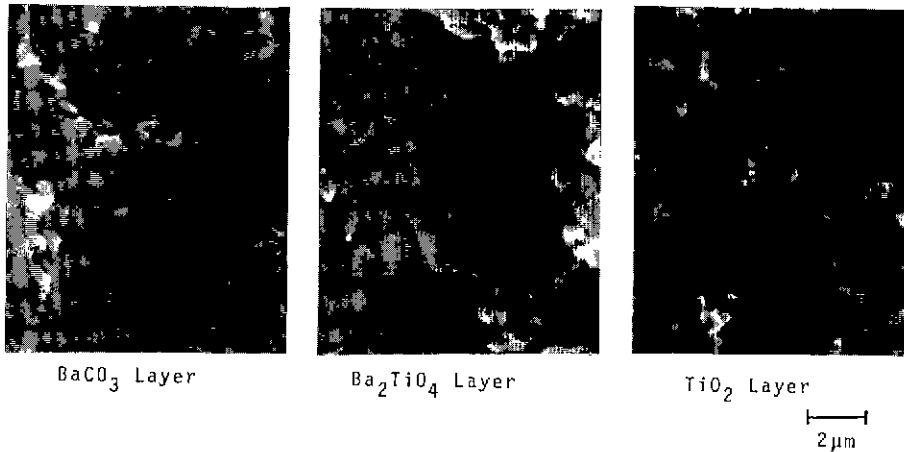


Fig. 7. Microstructure of TiO₂, Ba₂TiO₄ and BaCO₃ layers.

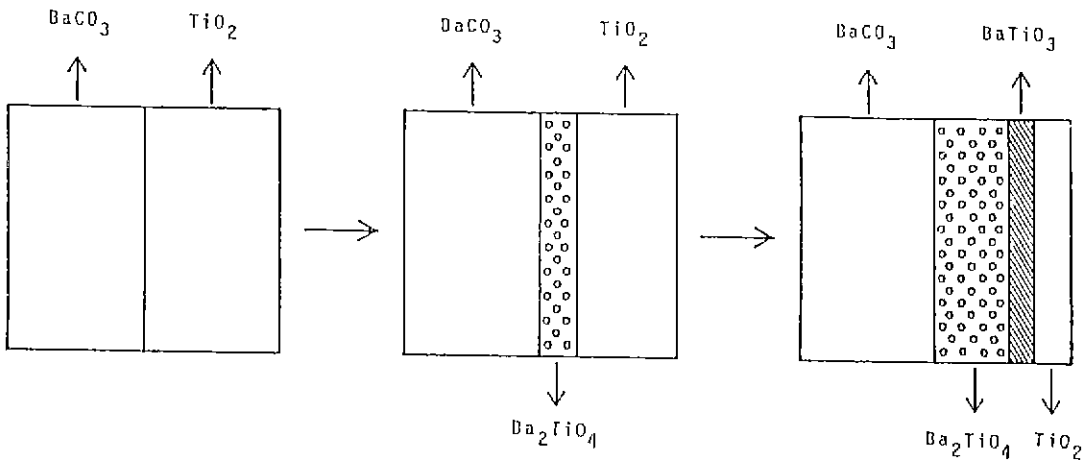


Fig. 8. Schematic solid reaction of the equimolecular of BaCO₃ and TiO₂.

는 반응초기에 10°C/min의 승온조건에서 BaTiO₃와 Ba²⁺의 빠른 반응으로 TiO₂ 내부에 상당량 생성되며 미세구조는 porous 하다. 이것은 Ba₂TiO₄가 생성되면서 소지가 급격히 팽창하는 것을 의미한다. 또한 Ba₂TiO₄가 상당량 형성되어 Ba²⁺의 확산거리가 멀어지게 되면 Ba₂TiO₄와 TiO₂의 반응에 의해 생성된 BaTiO₃는 곧 Ba₂TiO₄로 변하지 않고 층으로 존재하다가 Ba²⁺의 계속되는 확산으로 결국에는 Ba₂TiO₄로 바뀌는데 이때의 팽창은 서서히 진행되리라 생각된다.

4. 결 론

BaCO₃-TiO₂계의 확산 coupling 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. BaCO₃-TiO₂계에서 Ba²⁺가 확산성분이며, TiO₂ 쪽으로 일방적인 확산이 진행된다.
2. BaCO₃ 층과 Ba₂TiO₄ 층은 열팽창 계수차로 인하여 냉각도중 큰 crack이 발생한다.
3. Ba₂TiO₄는 BaTiO₃와 BaO의 반응으로 TiO₂ 소지내에 생성되며 porous 한 조직을 갖고 소지팽창의 원인이 된다.
4. BaTiO₃는 BaO와 반응하여 곧 Ba₂TiO₄가 되나 Ba₂TiO₄와 TiO₂가 반응하여 생성된 것은 BaO의 확산거리가 멀기때문에 층으로 존재한다.

“사사”

본 논문의 일부는 1986년도 문교부 학술연구비에 의하여 수행된 것입니다.

REFERENCE

1. 이 응상, 임 대영, “Barium Titanate를 고상반응으로 합성할때 일어나는 이상팽창에 관한 연구”, 한국요업학회지, 22(6), p9~14 (1985).
2. 이 응상, 임 대영, “Barium Titanate를 고상반응으로 합성할때 팽창에 영향을 주는 분위기 조성에 관한 연구”, 한국요업학회지, 23(4), p41~46 (1986).
3. 이 응상, 임 대영, “Barium Titanate를 고상반응으로 합성할때 수반하는 팽창과 상과의 관계” 한국요업학회지, 24(1), p41~46 (1987).
4. J.A. Pask and L.K. Templeton, “Solid reaction Forming BaTiO₃”, *J. Am. Cer. Soc.* 42, 212. (1959).
5. Takashi Nakayama and Tsunetaka Sasaki “The Diffusion of Barium in Rutile Single Crystal,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, 36(5) p.569-574.
6. Hamano, Fine ceramic hand book. (1984).