

BaTiO₃이론조성과 BaCO₃가 과잉인계에서 팽창과 상의 관한 연구

김종옥* · 이풍현 · 임대영

*배재대학교 무기재료공학과

홍익공업전문대학교 요입과

(1989년 10월 5일 접수)

Effect of Abnormal Expansion in the Equimolecular Mixture BaCO₃ and TiO₂ Added Excess BaCO₃

Jong-Ock Kim*, Poong-Hun Lee and Dae-Young Lim

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pai Chai Univ.

Dept. of Ceramic Engineering, Hong Ik Technical College.

(Received October 5, 1989)

요 약

BaCO₃-TiO₂ 등 mole 비 혼합물이 하소도중 수반되는 팽창원인과 BaCO₃가 과잉인 계에서의 팽창의 원인을 상과 미세조직적인 면에서 고찰하였다. BaCO₃가 TiO₂보다 상당량 과잉되면 수축현상이 일어나며 BaTiO₃ 이론비에 가깝게 소량 과잉되면 팽창이 수반된다. 이때의 중요한 결정상은 과량 생성되는 Ba₂TiO₄와 BaTi₂O₅이며, 미반응 BaCO₃의 활성화에 의한 소결현상과 생성된 이차상과의 양적인 비에 따라 수축, 팽창 및 crack 등이 발생된다.

ABSTRACT

The reason of abnormal expansion in BaTiO₃ synthesized in the equimolecular mixture and synthesized in Ba-rich region were investigated at the point of crystal and microstructure.

The shrinkage and the expansion of the mixtures in BaCO₃-TiO₂ system were determined by the mass of BaCO₃ added to the equimolecular BaCO₃ and TiO₂, Ba₂TiO₄ which was much formed and BaTi₂O₅ were important crystal in the reaction of Ba-rich region.

Sintering phenomena of unreacted BaCO₃ activity and the secondary phase caused to generate microcracks in the specimens.

1. 서 론

BaTiO₃는 BaCO₃와 TiO₂ 등 mole 비 혼합물을 하소한 다음 소성하여 만드는데 하소공정을 거치는 중요한 원인 중의 하나가 900~1100°C 사이에 급격한 팽창이 수반되기

때문이다^{1,2,5)}.

이 팽창에 관한 연구는 몇편인가 보고 되었지만 BaCO₃ 분해로 인한 CO₂ 발생과 연관지어 설명이 되어있고²⁾ 900~1000°C사이의 고상반응 영역의 상변화와 팽창의 관계는 연구된 바가 없었다.

이상팽창의 주된 원인이라고 발표된 CO₂ 발생의 영향은 성형체가 이론밀도의 약 50%로 상당히 porous 한 조직이기 때문에 발생된 CO₂는 조직의 변화없이 탈기가 가능하므로 주된 원인이라 간주될 수 없다. 그러므로 저자들은 분위기 조성등의 실험을 통하여 팽창과 생성되는 상 및 미세조직을 검토하여 팽창의 model을 제시하고 다시 확산 실험을 통하여 제시한 model을 확인하였다³⁻⁶. 그러한 팽창현상은 BaTiO₃ 이론조성과 비교하여 BaCO₃가 과잉인 계에서도 수반되며 이때 새로운 이차상이 형성된다. 이와같이 BaTiO₃의 치밀한 조직을 얻기 위해서는 이차상의 생성이 중요한 인자가 된다.

본 실험은 BaTiO₃ 이론조성에 비하여 과잉인 BaCO₃가 미세조직에 미치는 영향 및 팽창과 상과의 관계를 조사하여 먼저 제시된 등 mole 비 혼합물의 팽창 model과 비교 검토하고자 하였다.

2. 시험방법

2.1. 출발원료

BaO 성분원료로서 특급 BaCO₃ 시약과 TiO₂성분의 원료로서 특급 TiO₂ 시약을 사용하였다. BaCO₃는 monoclinic type 인 γ -BaCO₃이었고 입자의 크기는 2~5 μ m 이었다. TiO₂는 rutile type 이었고 입자크기는 0.3~1 μ m 이었다.

2.2. 시편제작

BaTiO₃의 이론조성인 BaCO₃와 TiO₂의 mole 비 0.5 : 0.5에서 Table 1과 같이 0.1mole씩 증감시켜 칭량하여 각각 BT-1~BT-5까지 명명하였다. 혼합은 plastic ball mill에서 isopropyl alcohol을 사용하여 24시간동안 하였다. 그후 혼합물을 water bath에 설치한 비이커에 넣고 magnetic stirrer로 계속 교반하면서 건조하였다. 건조과정에서 원료들의 비중차에 의한 불균일성을 감안하여 건조된 혼합물을 재차 agate mortar에서 30분간 건식 혼

Table 1. Batch Composition.

composit-ion symbol	BaCO ₃ (mole ratio)	TiO ₂ (mole ratio)
BT-1	0.9	0.1
BT-2	0.8	0.2
BT-3	0.7	0.3
BT-4	0.6	0.4
BT-5	0.5	0.5

합하였다.

성형은 일반 press를 사용하여 300kgf/cm²의 압력으로 예비성형한후 재차 isostatic press를 사용하여 1000kgf/cm²의 압력에서 0.5×0.5×4cm의 bar 형태로 하였다. 소성은 중요한 고상반응의 온도인 800~1200℃까지 100℃간격으로 각각을 최고온도로 하여 2시간 소성시킨후 자연냉각 시켰다.

2.3. 물성측정

각조성의 무게감량은 T.G.A를 사용하여 측정하였으며 부피 및 밀도측정은 시편이 porous한 것을 감안하여 수은담금법을 사용하였다. 과잉 BaCO₃조성중 팽창이 일어나는 BT-4는 팽창과 고상반응은 관계가 깊으므로 무하중식 dilatometer를 이용하여 고상반응 정도를 측정하였다. 이때의 실험온도는 상온에서 고상반응이 완전히 일어나는 1300℃까지 행하였으며 승온속도는 10℃/min이었다. 각 조성의 결정상의 변화는 x-ray를 이용하여 조사하였고 미세구조는 SEM을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무게감량에 의한 고상반응

BaCO₃가 과량인 BT-1~BT-4를 900℃까지 상승시켜 2시간 유지시킨 무게감량과 등 mole 비 혼합물 BT-5와 비교한 것을 Fig.1에 나타내었다.

900℃까지의 감량변화는 조성에 관계없이 전반적으로 비슷한 경향을 보여주고 있고 900℃에서 30분간 유지시켰을 때까지 급격한 감량이 계속되며 그후 유지시간이 길어

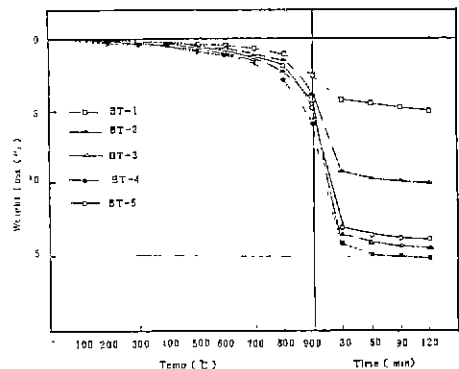


Fig.1. Weight loss of excess BaCO₃ body in the equimolecular mixture of BaCO₃ and TiO₂ and various holding time at 900℃.

질수록 서서히 감량이 진행되는 것을 알 수 있다. 이것은 BaCO₃와 TiO₂가 고상 반응을 일으켜 CO₂가 발생되기 때문이며, 이 사실에서 BaCO₃가 과량인 경우 900°C에서 30분간 유지시켰을때 까지 고상반응이 급격히 진행되며 BT-3, BT-4는 BT-5와 비교하여 유지시간 30분후에도 계속하여 고상반응이 진행되는것을 알 수 있다.

BaCO₃와 TiO₂의 반응은 앞서 발표된 논문에서 고찰한 바와 같이 CO₂의 기상성분이 관여하는 고체반응으로 BaCO₃단미의 분해온도 900°C보다 TiO₂가 공존하면 더 낮은 온도에서 CO₂가 분해되고 반응이 진행된다^{3,4}). 그러므로 BaCO₃가 가장 과잉인 조성 BT-1, BT-2보다 BT-3, BT-4, BT-5가 오히려 감량이 많은 것은 BT-3, BT-4, BT-5는 TiO₂가 상대적으로 많아 좀더 낮은 온도에서 고상반응이 진행되었기 때문이라고 사료된다

3.2. 선팽창, 부피팽창 및 비중의 변화

BaCO₃과량인 시편을 800°C부터 1200°C까지 100°C간격으로 각각을 최고소성온도로 하여 2시간 유지시킨 선팽창수축의 결과를 Fig.2에 나타내었다. BT-1, BT-2의 시편은 800°C에서 melting 현상을 보여 측정이 불가능하였다. BT-3는 800°C에서 약 3%의 작은 선팽창율을 보이거나 1000°C까지 온도가 상승함에 따라 계속 수축이 되어 1000°C에서 약 21%의 큰 선수축율을 보이고, 그 이상의 온도에서는 서서히 팽창되어 1200°C에서 17%의 선 수축

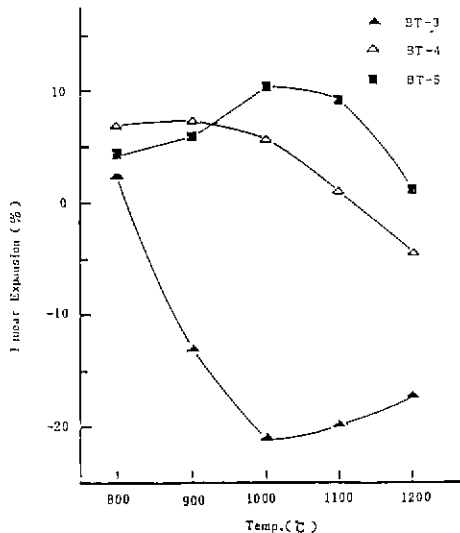


Fig. 2. Linear expansion of excess BaCO₃ body in the equimolecular mixture of BaCO₃ and TiO₂ fired at various temperature for 2hrs.

율을 나타낸다. BT-4는 900°C에서 약 7%의 비교적 큰 선팽창율을 나타내고 온도가 상승하면 서서히 팽창이 감소되며 1200°C에서 약 5%의 선수축율을 나타낸다.

BT-5는 800°C의 비교적 낮은온도에서 약 4%의 선팽창율을 나타내나 그후 급격히 팽창하여 1000°C에서 약 10%의 선팽창율을 나타낸다. BaCO₃가 BaTiO₃ 이온조성에서 과잉이 될수록 팽창은 줄어들고 수축현상이 일어나는 것은 BaCO₃활성에 의한 소결 촉진현상으로 생각되며 BT-3의 1000°C에서의 재팽창 현상에 대해서는 상과 미세조직에서 자세히 고찰하겠다. 팽창현상이 일어나는 BT-4에 대해서 무하중식 dilatometer 툴 이용한 전온도 구간의 연속적인 팽창수축현상을 Fig.3에 나타내었다.

출발원료인 BaCO₃와 TiO₂는 온도가 상승함에 따라 계속적인 수축현상을 보인다. BT-4는 800°C까지는 약 2%의 선팽창율 내에서 적절적으로 팽창하나 그후 부터는 급격한 팽창을 시작하여 1000°C에서 약 8%의 최대 팽창을 나타내며 그 이상의 온도에서는 수축하기 시작한다. BT-5와 비교하여 급격히 팽창이 시작되는 온도와 최대 팽창을 나타내는 온도가 약 100°C정도 낮은 온도에서 일어난다. 이것은 조성에 따라 팽창의 원인이 되는 고상반응이 빨리 진행되는 것으로 생각되며 두 조성에서 최대 팽창의 차이가 있는것은 과잉된 BaCO₃양적인 차이에 의해 생성되는 이차상의 양과 과잉 BaCO₃의 활성에 의한 소결의 진행이 원인이라고 사료된다.

각조성의 부피팽창, 무게의 감량 및 비중의 변화는

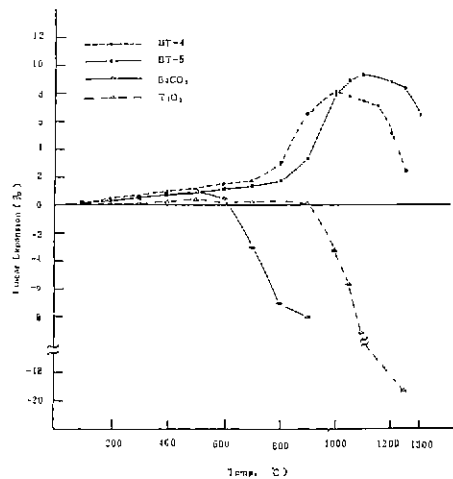


Fig. 3. Linear expansion of raw material, BT-4 and BT-5.

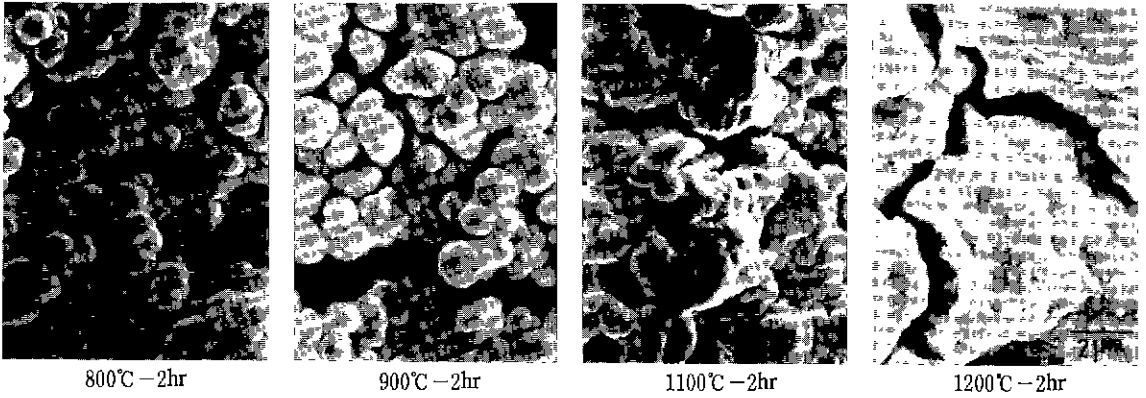


Fig. 4. Microstructure of BT-3 specimens fired at various temperature for 2hrs.

Table 2에 나타내었다. 전반적인 경향은 부피팽창이 선펡창의 약 3배에 비례하여 증감하고 팽창이 일어나면 비중이 감소된다. 비중의 감소는 시편의 질이의 변화를 수반하기 때문에 단지 CO₂발생에 의한 porous한 조직이 생성되기 때문이 아니라 반응도중 생성된 이차상의 비중과 소지가 팽창될 때 pore가 확대되기 때문으로 사료된다.

감량이 진행되며 수축이 일어나는 BT-3는 오직 BaCO₃의 분해 및 활성화에 의한 것으로 사료되며 감량이 진행되며 팽창이 수반되는 BT-4, BT-5는 BaCO₃의 분해

를 수반하는 팽창에 관여된 고상반응이 진행되기 때문으로 사료된다.

3.3. 미세구조와 상의 관계

BT-3를 각 조성온도에서 2시간 유지시킨 시편의 미세구조를 Fig.4에 나타내었다. 900°C에서 입자들은 서로 치밀하게 응집되어 있으나 큰 crack이 발생되었고, 1100°C에서는 작은 입자들의 소결이 진행되어 큰 grain이 형성되며 grain 사이에 큰 crack이 발생된다. BT-3의 결정상의 변화를 Fig.5에 나타내었다.

900°C에서 이차상인 Ba₂TiO₄가 생성되기 시작하고

Table 2. Physical Properties of Excess BaCO₃ Body in BaTiO₃ Fired at Various Temperature for 2hrs.

Composition	Temp (°C)	Volume Expansion $\frac{\Delta V}{V} \times 100(\%)$	Weight Loss $\frac{\Delta W}{W} \times 100(\%)$	Density Change $\frac{\Delta \rho}{\rho} \times 100(\%)$
BT-3	800	9.78	- 8.57	-18.64
	900	-38.52	-16.57	26.47
	1000	-63.27	-18.89	69.03
	1100	-60.21	-18.97	61.01
	1200	-51.78	-19.00	14.55
BT-4	800	21.48	- 9.67	-16.82
	900	22.68	-16.18	-35.72
	1000	18.66	-16.56	-31.97
	1100	4.14	-16.61	-23.32
	1200	-3.41	-17.50	10.41
BT-5	800	10.5	- 7.34	-17.6
	900	18.6	-15.72	-29.36
	1000	30.5	-15.73	-32.37
	1100	28.3	-15.76	-29.72
	1200	4.5	-15.85	- 7.72

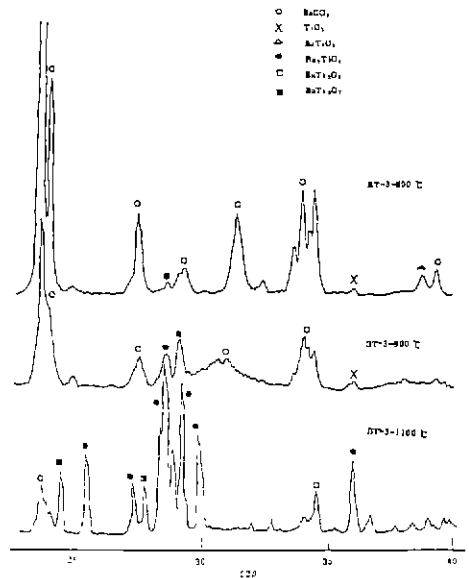


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of BT-3 fired at various temperature for 2hrs.

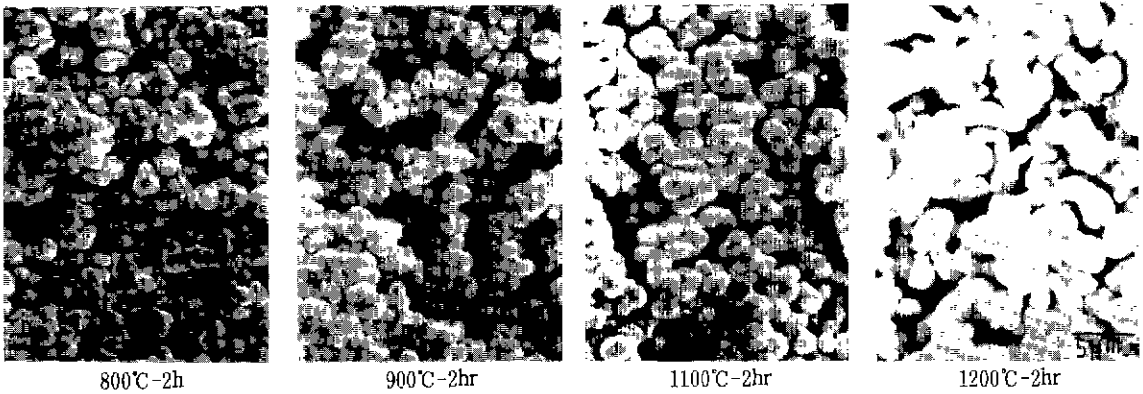
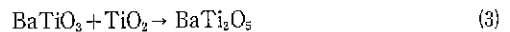
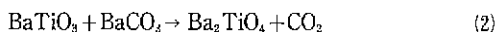
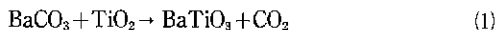


Fig. 6. Microstructure of BT-4 specimens fired at various temperature for 2hrs

1100°C에서 Ba₂TiO₄가 과량 생성되며 또 다른 이차상 BaTi₂O₅가 생성되었다. BT-3의 미세구조와 결정상의 변화 및 선펡창율을 함께 고찰하면 과량의 BaCO₃가 활성이 좋기 때문에 BaCO₃는 계속 반응하여 소결 즉 수축하려 하고, 팽창의 원인이 되는 Ba₂TiO₄를 생성하기 때문에 입자 상호간에 stress가 발생되어 crack이 생성되나 이차상 형성에 의한 팽창보다는 과잉 존재하는 BaCO₃ 활성에 의한 수축현상이 크기 때문에 전체적으로는 수축하게 된다. 그러나 1100°C 이상에서는 BaCO₃의 활성이 정지되고 molar volume이 큰 BaTi₂O₅와 Ba₂TiO₄가 생성되어 crack이 재발생되어 약간의 팽창이 다시 일어난다고 생각된다. BT-4를 각소성온도에서 2시간 유지시킨 미세구조를 Fig.6에 나타내었다. 900°C에서 팽창의 흔적인 큰 pore가 생성되고 1100°C에서도 팽창한 조적인 porous한 미세조직을 보여주며 1200°C에서는 비교적 치밀하게 나타난다. BT-4의 결정상의 변화를 Fig.7에 나타내었다. 900°C에서 이차상인 Ba₂TiO₄가 생성되며, 1100°C에서도 Ba₂TiO₄의 생성반응이 계속 진행되고 있다.

BT-4의 경우 과량의 BaCO₃는 주로 Ba₂TiO₄의 생성에 관여하기 때문에 소지를 팽창시키며 pore를 생성시키나 BT-3의 경우와 달리 Ba₂TiO₄를 생성시킨후 여분의 BaCO₃가 적기 때문에 BaCO₃의 활성에 의한 수축현상이 적어 이로 인한 crack의 발생은 나타나지 않고 전체적으로 팽창으로 나타난다고 생각된다.

BaCO₃가 과잉인 BaCO₃-TiO₂ 고상반응을 정리하면 다음과 같다.



(1)식으로 생성된 BaTiO₃(ρ=6.02, molar volume=3.87)는 Ba²⁺의 확산으로 급격히 (2)식의 Ba₂TiO₄(ρ=5.16, molar volume=7.48)를 생성하므로 x-ray 상으로는 관찰이 어렵다⁷⁾. (3)식의 반응은 TiO₂가 양적인 면에서 상대적으로 적기 때문에 생성량은 그다지 많지 않으므로 팽창의 직접적인 원인은 되지 못한다. BaCO₃가 과잉인 경우 BaCO₃-TiO₂ 고상반응은 미반응 BaCO₃의 활성에 의한 수축과 상당량 생성되는 이차상인 Ba₂TiO₄의 상

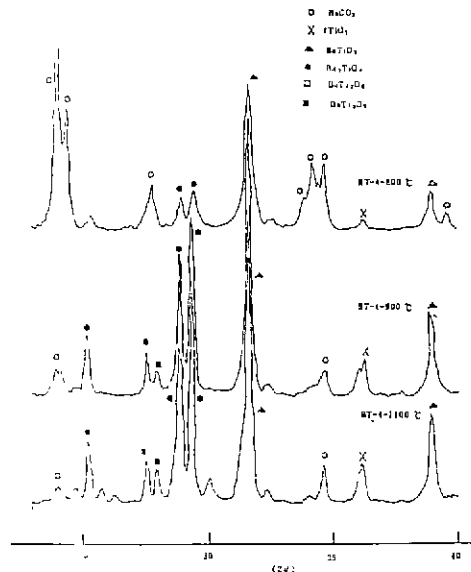


Fig.7. X-ray diffraction patterns of BT-4 fired at various temperature for 2hrs.

대적 양적인 비가 팽창, 수축을 좌우한다고 사료되며, 저자들이 발표한 등 mole 비 혼합물의 팽창 model⁴⁾이 BaCO₃가 과잉인 경우의 팽창에도 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

이상의 결과에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) BaCO₃가 과량인 BaCO₃-TiO₂계에서 수축의 원인은 미반응 BaCO₃의 활성화에 의한 소결 현상이다.
- 2) BaCO₃가 과량인 BaCO₃-TiO₂계에서 팽창에 관여하는 상은 Ba₂TiO₄이다.
- 3) BaCO₃의 조성에 따라 팽창에 관여하는 고상반응의 온도가 변화한다.
- 4) 등 mole 비 BaCO₃-TiO₂계의 팽창 model 이 BaCO₃가 과잉인 경우에도 잘 일치한다.

REFERENCES

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

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

3. 李應相, 林大永, "Barium Titanate 를 固相反應으로 合成할 때 일어나는 異常膨脹에 關한 研究", *韓國窯業學會誌*, **22** (6) p. 9~14 (1985).
4. 李應相, 林大永, "Barium Titanate 를 固相反應으로 合成할 때 膨脹에 影響을 주는 霧團氣燒成에 關한 研究", *韓國窯業學會誌*, **23** (4) p. 41~46 (1986).
5. 李應相, 林大永, "Barium Titanate 를 固相反應으로 合成할 때 수반하는 膨脹과 相과의 關係", *韓國窯業學會誌*, **24** (1) p. 41~46 (1987).
6. 이웅상, 황성연, 임대영 "BaCO₃-TiO₂계의 고상반응에 관한 연구", *한국요업학회지* **24**(5) p.484~490 (1987).
7. Beanger, A, Matin, J.C., Niepce.J.C., "Role and Behavior of Orthotitanate During the Processing of BaTiO₃ Based Ferroelectric Ceramic", *J. Mat. Sci.*, **19**(1) p.195~201(1984).
8. Hamano, Fine Ceramic Hand Book (1984).