

## 응집입자가 BaTiO<sub>3</sub>의 소결거동에 미치는 영향

김진호

경북대학교 무기재료공학과  
(1991년 9월 2일 접수)

### Effect of Aggregates on the Sintering Behavior of BaTiO<sub>3</sub>

J. H. Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungpook National Univ.  
(Received September 2, 1991)

#### 요약

수산 티타닐 바륨의 열분해로 얻어진 미세 1차 입자의 응집분체와 이를 가압파쇄한 응집파괴분체를 이용하여, 분체의 응집이 BaTiO<sub>3</sub>의 성형 및 소결에 미치는 영향을 조사하였다. 응집분체의 충전으로 형성된 void는 가압성형시 응집분체의 파괴에 의해서도 쉽게 소멸되지 않아 응집파괴분체에 비해 평균 기공크기가 크고 기공크기 분포가 넓은 불균일한 성형체를 형성하였다. 이러한 성형체의 불균일성이 차등소결을 일으켜 결과적으로 생성된 내부응력에 의해 치밀화가 억제되었으며, 차등소결이 진행됨에 따라 소결 초기단계에서는 평균 기공크기가 증가하였고 소결 후기단계에서는 치밀하고 이상입성장이 일어난 영역과 치밀화와 입성장이 억제된 다공성 영역으로 구성된 이중 구조를 형성하였다. 응집파괴분체의 경우에는 나타나지 않는 이러한 이상입성장의 구동력은 내부응력에 의한 탄성변형에너지를 최소화하려는 경향일 것으로 추정된다.

#### ABSTRACT

The effect of aggregates on the forming and sintering behaviors of BaTiO<sub>3</sub> was studied. Aggregates and deaggregates of fine crystallite were obtained by thermal decomposition of oxalate coprecipitates and subsequently crushing them with a press, respectively. Large voids formed by packing of aggregates were not easily eliminated despite the successive destruction of aggregates with increasing forming pressure. As a result, compacts of aggregates showed inhomogeneity with larger mid-pore size and broader pore size distribution with respect to those of deaggregates. This inhomogeneity caused differential shrinkage and consequential internal stress, which retarded densification. The differential sintering increased the size of mid-pores in the initial stage, and formed duplex structure composed of dense region with abnormally grown grains and porous region with fine grains. The driving force of this abnormal grain growth shown in the specimens of aggregates was attributed to the minimization of the elastic strain energy due to internal stress.

#### 1. 서론

강유전성 세라믹스인 BaTiO<sub>3</sub>는 현재 커패시터, PTC 등 전자세라믹 소자용 재료로 널리 쓰이고 있다<sup>1)</sup>. BaTiO<sub>3</sub> 분체의 대표적인 합성방법으로는 고체 반응법과 습식법이 있는데, 습식법 중 특히 수산염공침법은 Ba/Ti비가 1.0인 화학양론 조성의 고순도 원료분체의 합성에 유리하므로 원자가 제어를 필요로 하는 PCT용 분체의 제조에 이용되고 있다<sup>2)</sup>. 이 방법은 조성이 균일하고 미세한 1차 입자로 구성된 분체를 얻을 수 있는 장점이 있으나, 전

구체인 수산염의 열분해과정에서 1차 입자간의 응집이 일어나게 된다. 이런 종류의 응집은 비교적 단단하므로 분쇄, 분급 등의 공정을 거쳐 충분히 파괴 혹은 제거시키지 않으면 성형과 소결에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. Dynys와 Halloran은 alum-derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 응집분체의 성형특성을 조사하여 응집분체가 성형밀도를 저하시키고, 넓은 기공크기 분포를 갖는 밀도가 불균일한 성형체를 형성하며, 이러한 성형밀도의 불균일성이 소결시 치밀화를 방해하며 미세구조의 불균일성을 초래한다고 보고하였다<sup>4)</sup>. 이보다 앞서 Rhodes<sup>5)</sup>는

응집 YSZ의 소결 거동을 조사하여 동일한 결론에 도달하였다. Lange 등은 2차상, 응집분체 등의 불균일 요소가 성형체내에 존재할 때 균일영역과 불균일 영역의 치밀화 속도의 차로 인해 내부응력이 발생하기 때문에 전체적인 치밀화가 억제되며, 경우에 따라서는 소결체 내부의 crack, void 등의 생성원인이 된다고 결론지었다<sup>6,7)</sup>. 그러나, 제조공정상 분체의 응집이 일어나기 쉬운 BaTiO<sub>3</sub>에 있어서 응집분체에 의한 성형밀도의 불균일성이 소결시 미세구조의 발달에 미치는 영향을 체계적으로 연구한 예는 없었다. 본 실험에서는 수산 티타닐 바륨(BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)의 열분해로 얻어진 BaTiO<sub>3</sub> 응집분체와 이를 가압파쇄하여 응집도를 감소시킨 분체로부터 얻어진 성형체의 소결특성을 기공크기분포와 미세구조 발달을 중심으로 비교함으로써, 응집입자가 BaTiO<sub>3</sub>의 소결거동에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

순도가 99.8% 이상이며 Ba/Ti비가 1:1.007인 시판의 수산 티타닐 바륨(BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; Fuji Titanium Co.)을 900°C에서 10시간 열분해 하여 얻어진 BaTiO<sub>3</sub>를 응집분체(이하 분체 A로 약칭)로 사용하였다. 이 분체로부터 불순물 혼입을 억제시키면서 응집파괴분체(이하 분체 B로 약칭)를 제조하기 위하여 다음과 같은 처리를 하였다. 즉, 분체 A를 직경 50 mm의 초경 다이에 충전하여 98 MPa로 10분간 가압하여 두께가 10 mm인 원판으로 성형하였다. 성형체를 agate mortar로 잘게 부순 후 플라스틱 볼과 용기를 이용, 에틸 알코올을 용매로 5시간 습식 분쇄 후 여과, 건조시켜 분체 B를 제조하였다.

응집분체(A)와 응집파괴분체(B)를 결합제를 첨가하지 않고 각각 성형압 39 및 98 MPa로 3분간 가압하여 총 4종류의 성형체를 제작하였다. 성형은 전동식 유압 프레스(Mori Co.)와 초경 다이를 이용하였고, 성형체는 11 mmΦ×4 mm의 원판형으로 만들었다. 성형체의 치밀화 거동은 각각 승온속도를 5°C/min로 하여 dilatometer(Shinku Rico DL 1500)에 의한 등속승온 실험과 전기로에 의한 1000~1200°C에서 1시간의 등온가열 실험에 의해 조사하였다. 소결밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 측정하였다. 성형체와 소결체 내의 열린 기공크기 분포와 평균 기공크기는 수은 porosimeter(Carlo Erba, p-2000)로 측정할 수은 압입시의 누적 체적 곡선으로부터 식 (1)에 나타낸 Washburn의 관계를 이용하여 계산하였으며, 성형체 내의 분체의 비표면적은 누적 기공체적 곡선을 planimeter로 그래프상에서 적분

하여 식 (2)에 의해 계산하였다<sup>8)</sup>.

$$r = \frac{2 \cdot \gamma \cdot |\cos \theta|}{P} \times 10^8 [\text{\AA}] \quad (1)$$

$$S = \frac{10^5}{\gamma \cdot |\cos \theta|} \int_0^m P \cdot dV [\text{m}^2/\text{g}] \quad (2)$$

여기서 r은 압력 P(bar)에서 수은의 침투가 일어나는 등가적인 원주형 기공체널의 반경(Å), γ는 수은의 표면장력으로서 480×10<sup>-3</sup>(N/m), θ는 수은의 평균 접촉각으로서 141.3°로 하였다. 또한 S는 누적 기공체적의 초기치 0에서 최대치 V<sub>m</sub>(m<sup>3</sup>)까지 외압 P(bar)를 적분하여 구한 비표면적(m<sup>2</sup>/g)이다. 성형체와 소결체의 미세구조는 연마면을 SEM(JEOL, T-100)으로 관찰하였다. 이 때, 성형체와 연마에 적합한 강도를 갖지 못한 소결체는 진공 중에서 황과 함께 가열하여 액화된 황을 침투, 보강하여 연마한 후 다시 황을 승화시켜 제거하는 방법을 이용하였다<sup>9)</sup>. 소결체의 연마면은 열간부식하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 성형 특성

Fig. 1은 응집분체(A) 및 응집파괴 분체(B)의 SEM 사진을 나타내었다. 분체 A는 수 μm 전후의 응집입자로 구성되어 있는데 비해 분체 B는 1차 입자의 응집도가 낮은 submicron 크기의 입자가 다수 존재하여, 98 MPa의 가압에 의해 대다수의 응집입자가 작은 응집입자로 파괴되었음을 알 수 있다.

Fig. 2는 분체 A와 B의 입도분포를 원심침강형 입도분포 측정기(Horiba Ltd. CAPA-500)로 구한 결과이다. 분체 A와 B의 메디안 경은 각각 1.9 및 1.2 μm으로 큰 차이가 없어 보이나, 3 μm 이상의 응집입자가 A의 경우 약 20% 존재하는데 비해 B의 경우는 없으며, 1 μm 이하의 입자가 A의 경우 10% 미만인데 비해 B의 경우 약 40% 존재하여 분체 A가 B보다 1차입자의 크음을 알 수 있다. BET로 측정된 분체 A와 B의 비표면적은 각각 9.12와 13.80(m<sup>2</sup>/g)이었고 이로부터 환산한 평균 1차 입자크기는 각각 0.11 및 0.07 μm이었다. 분체 B의 비표면적이 A에 비해 증가한 것은 열분해시 생성된 1차 입자간의 neck가 가압처리에 의해 파괴된 때문이라 사료된다.

Fig. 3에 분체 A를 19.6~98 MPa로 가압 성형한 성형체의 누적 기공체적 곡선을 나타내었다. 비교를 목적으로

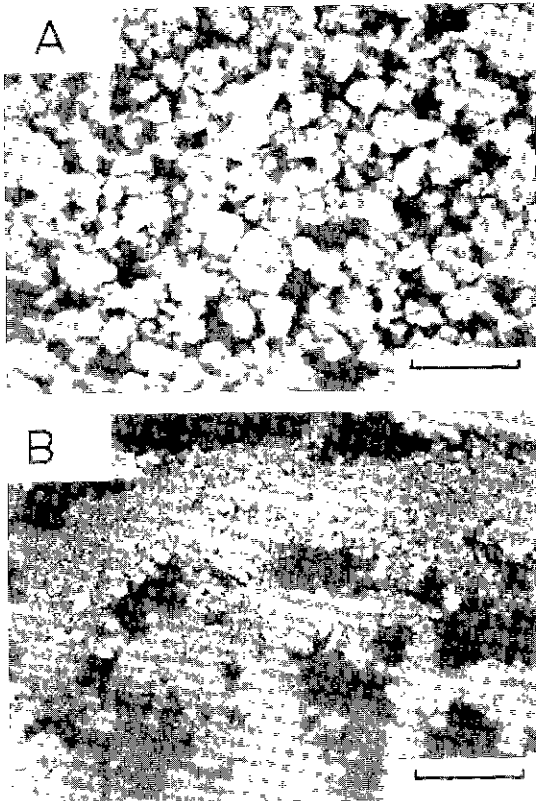


Fig. 1. Micrographs of BaTiO<sub>3</sub> starting powders. A) aggregates; B) deaggregates (bar=10 μm).

분체 B를 각각 39 MPa와 98 MPa로 성형한 성형체에 대한 결과도 함께 나타내었다. 분체 A의 성형체의 경우 전반적으로 기공체적의 증가부는 각각 기공반경이 작은 쪽과 큰 쪽에 위치한 기울기가 완만한 부분과 급격한 부분으로 이루어져 있으며, 총 기공체적에 대한 완만한 증가부분의 분율은 성형압이 증가할수록 커짐을 알 수 있다. 또한, 성형압이 증가할수록 총 기공체적은 감소하며 50%의 기공체적에 대응하는 평균 기공반경 또한 감소함을 알 수 있다. 이로부터 기공체적의 급격한 증가 부분은 응집입자들 사이의 void의 체적에 상당하는 것으로 추정하였다<sup>3)</sup>. 한편 응집상태가 상이한 분체 A와 B를 39 MPa와 98 MPa의 성형압으로 제조한 각 성형체의 누적 기공체적 곡선을 비교하면, 동일한 성형압일 경우 분체 B가 분체 A보다 높은 성형밀도를 가짐을 알 수 있으며, 전반적으로 성형체 B가 A보다 평균 기공반경이 작고 크기 분포도 좁음을 알 수 있다. 이러한 결과는 응집분체가 성형밀도와 그 균일성을 저하시킨다는 기존의 보고와 잘 일치한다<sup>3,5)</sup>.

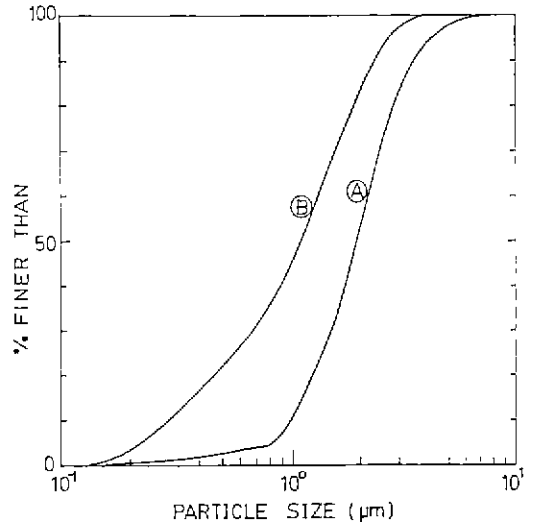


Fig. 2. Particle size distributions of A) aggregated and B) deaggregated BaTiO<sub>3</sub> powders.

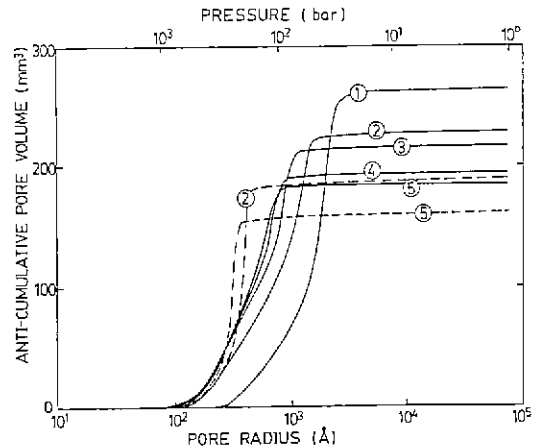


Fig. 3. Change in pore size distributions of aggregated (solid lines) and deaggregated (dotted lines) BaTiO<sub>3</sub> powder compacts with increasing pressing pressure. 1) 19.6, 2) 39.2, 3) 58.8, 4) 78.4 and 5) 98 MPa.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타난 분체 A의 성형체의 누적 기공체적 곡선으로부터 환산한 분체의 비표면적과 평균입자크기를 성형압의 함수로 표시한 결과이다. 분체 A의 성형체의 경우, 성형압이 58.8 MPa까지는 비표면적이 급격히 증가하였고 그 이상에서는 완만한 증가를 나타내었다. 이에 대응하여 평균입자크기는 급격한 감소를 보인 후 완만히 감소하였다. 이에 반해 분체 B의 성형

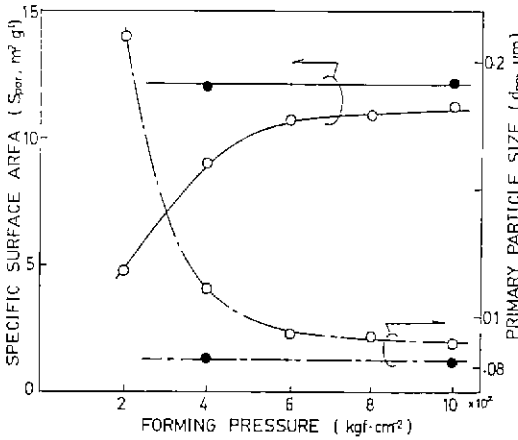


Fig. 4. Changes in specific surface area and primary particle size of compacted BaTiO<sub>3</sub> powders with increasing pressing pressure. ○) aggregated and ●) deaggregated powders.

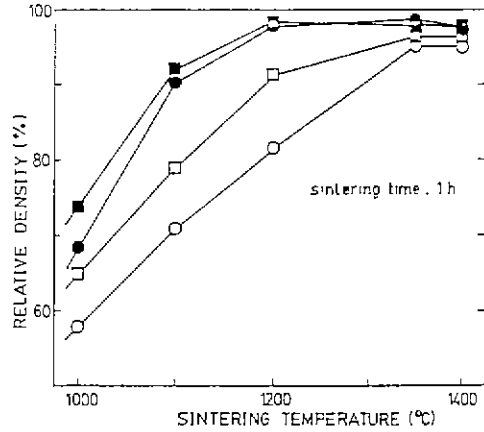


Fig. 6. Effect of sintering temperature on the densification of ○□) aggregated and ●■) deaggregated BaTiO<sub>3</sub>, fired for 1 h. Pressing pressures are ○●) 39.2 and □■) 98 MPa, respectively.

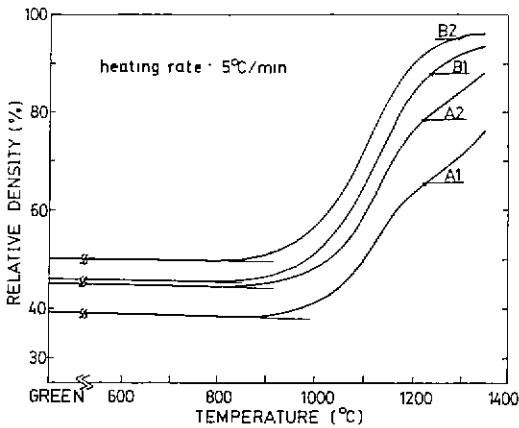


Fig. 5. Densification of A(1, 2): aggregated and B(1, 2): deaggregated BaTiO<sub>3</sub> and constant heating rate of 5°C/min.

체에서는 98 MPa까지 성형압의 증가에 대해 비표면적과 평균입자크기의 변화는 확인되지 않았으며, 그 값은 분체 A의 성형압 98 MPa의 것과 거의 같았다. 분체 A의 성형체에서 성형압의 증가에 따른 비표면적의 증가는 성형시에 응집입자가 연속적으로 파괴된다는 것을 나타낸다. 미리 98 MPa로 가압 파쇄한 분체 B의 성형체에서는 그 비표면적이 성형압에 무관하게 일정하다는 것이 이를 잘 뒷받침하고 있다. 역설하면 분체 B는 응집분체 A의 응집도를 충분히 감소시킨 것이라고 간주할 수 있어서, 앞의 실험방법에서 언급한 가압 파쇄처리의 충분한 근

거가 되리라 사료된다. 이후, 응집과파괴가 상이한 성형압 39 MPa과 98 MPa의 성형체 및 이의 소결체를 비교, 분석키로 하며, 성형압의 구분을 각각 분체 기호 A, B 뒤에 숫자 1(39 MPa)과 2(98 MPa)로 나타내기로 한다.

### 3.2 치밀화 거동

Fig. 5에 시료 A와 B의 등속승온시의 치밀화거동을 나타내었다. 치밀화 개시온도는 850°C 전후로서 분체의 응집도와 성형밀도에 그다지 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, 치밀화 곡선의 형태는 시료 A와 B가 서로 상이함을 알 수 있다. 즉, 시료 B의 경우 성형체의 전형적인 치밀화 곡선을 나타내에 비해 시료 A는 1150°C 부근에서 곡선의 기울기가 크게 감소하는 굴곡현상을 나타낸다. 이러한 굴곡점의 출현은 응집분체의 성형체 내에 존재하는 성형밀도의 불균일성에 의한 것으로 사료된다. 즉, 굴곡점 이하의 온도에서는 성형시에 파괴된 응집입자 내의 활성이 큰 1차 입자들끼리의 소결에 의해 치밀화가 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 응집입자의 크기와 파괴도가 상이한 부분들에 의해 차등 소결이 진행되며, 그 결과 발생하는 내부응력<sup>10)</sup>에 의해 굴곡점 이상의 온도에서 치밀화가 억제된 것으로 추정된다. 불균일 요소로서 2차상을 포함하는 ZnO의 소결에서도 이와 유사한 경향이 보고되어 있다<sup>11)</sup>.

Fig. 6은 시료 A와 B를 1000~1400°C에서 1시간 소결했을 때의 소결밀도를 나타낸 것이다. 전반적으로 시료 B가 A보다 높은 소결밀도를 나타내었다. 시료 B의 경우

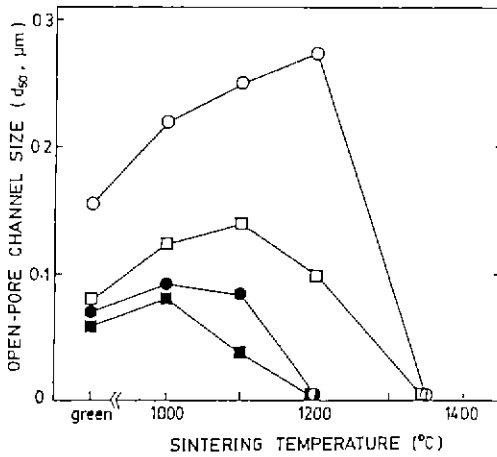


Fig. 7. Change in open-pore channel sizes of  $\circ\Box$  aggregated and  $\bullet\blacksquare$  deaggregated  $\text{BaTiO}_3$ , with increasing sintering temperature. Pressing pressures are  $\circ\bullet$  39.2 and  $\square\blacksquare$  98 MPa, respectively.

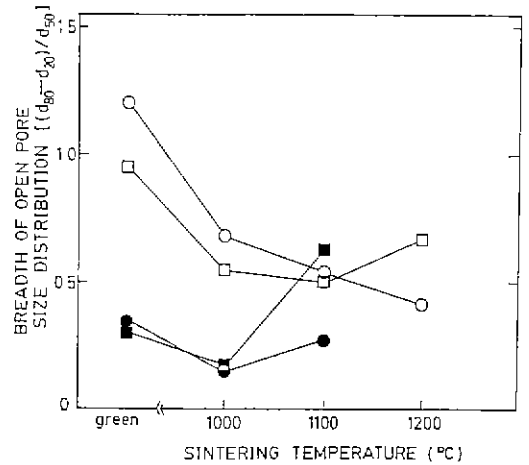


Fig. 8. Change in the breadth of open-pore size distributions of  $\circ\Box$  aggregated and  $\bullet\blacksquare$  deaggregated  $\text{BaTiO}_3$ , with increasing sintering temperature. Pressing pressures are  $\circ\bullet$  39.2 and  $\square\blacksquare$  98 MPa, respectively.

성형압의 차이에 의한 초기의 밀도차가 소결온도가 상승함에 따라 점차 줄어들어 1200°C 이상에서 거의 동일한 소결밀도를 나타내며 치밀화도 끝남을 알 수 있다. 이에 비해 시료 A에서는 1350°C까지 치밀화가 진행되며 성형압의 영향 또한 넓은 온도범위에 걸쳐 나타나고 있다.

Fig. 7에는 시료 A 및 B의 치밀화의 진행에 따른 열린 기공채널의 평균경의 변화를 나타내었다. 분체의 응집도와 성형압에 관계없이 기공채널경은 치밀화가 진행됨에 따라 증가후 감소하는 경향을 보였다. 그러나, 시료 A가 B보다 동일 소결조건에서 열린 기공채널의 평균경이 크고, 치밀화에 따른 기공채널경의 증가폭도 1.8배 정도로서 시료 B의 1.4배보다 큼을 알 수 있다.

일반적으로 단분산된 입자가 균일하게 충전된 성형체에서 초기단계의 소결이 입계 확산과 체적확산 중의 적어도 어느 한 쪽에 의해 지배될 경우에는 치밀화와 더불어 열린 기공채널경이 연속적으로 감소하게 된다. 한편, 치밀화를 동반하지 않는 표면확산 혹은 증발응축 기구에 의해 소결이 진행될 때에는 입자의 비표면적의 감소와 더불어 열린 기공채널경은 증가하며, 성형체 내의 분체의 입도분포 혹은 입자 조대화의 불균일성에 의해서도 치밀화를 동반하지 않은 채 열린 기공채널경이 증가하는 것으로 보고되어 있다<sup>12)</sup>. 그러나, 대개의 경우 상기의 제요인들이 복합적으로 관련되어 치밀화와 더불어 초기 기공채널경이 증가하는 예가 적지 않다. Whittemore 등<sup>13)</sup>의 보고에 의하면 잘 분산된 분체의 성형체에서도 치밀화에 동반하여 MgO의 경우 약 5배, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의

경우는 약 2배로 기공채널경이 증가한다. 본 실험의 BaTiO<sub>3</sub>의 경우 비교적 잘 분산된 분체 B의 성형체에서 열린 기공채널경의 증가폭이 1.4 이하로 작은 점으로 미루어 소결초기단계에서 입계확산과 체적확산의 기여도가 상대적으로 큰 것으로 추정된다. 또한 시료 A에서의 기공채널경의 증가폭이 B보다 상대적으로 큰 것은 응집분체의 의한 충전밀도의 불균일성이 차등소결을 유발하기 때문으로 사료된다. 한편, 성형체 A에서 성형압의 증가에 따라 열린 기공채널경이 크게 감소한 것으로 미루어, 성형시 응집분체가 파괴됨으로 인하여 응집분체간의 void경이 감소된 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 시료 A 및 B의 치밀화의 진행에 따른 열린 기공의 크기 분포의 변화를 나타내었다. 본 실험에서는 열린 기공크기 분포의 척도로서 누적 기공체적 곡선상의 80% 체적 상당 직경과 20% 체적 상당 직경의 차를 50% 체적 상당 직경으로 나눈 값을 이용하였다. 성형체 A가 B보다 열린 기공크기 분포가 3배 이상 넓은 것으로 미루어 분체의 충전상태의 불균일성이 큼을 알 수 있다. 한편 분체의 충전상태와 무관하게 열린 기공크기 분포는 치밀화의 초기단계에서 감소하는 경향을 보이는데, 이는 1차입자간의 neck 성장에 따라 입자 접촉점 부위의 반지형 기공이 소멸되기 때문으로 판단된다<sup>13)</sup>. 또한 소결 밀도가 90% 이상에 다다르면 열린 기공크기 분포는 다시 상승하는 경향을 나타내고 있는데, 이 때 반드시 닫힌 기공이 생성되기 시작함으로 미루어 이러한 기공크기

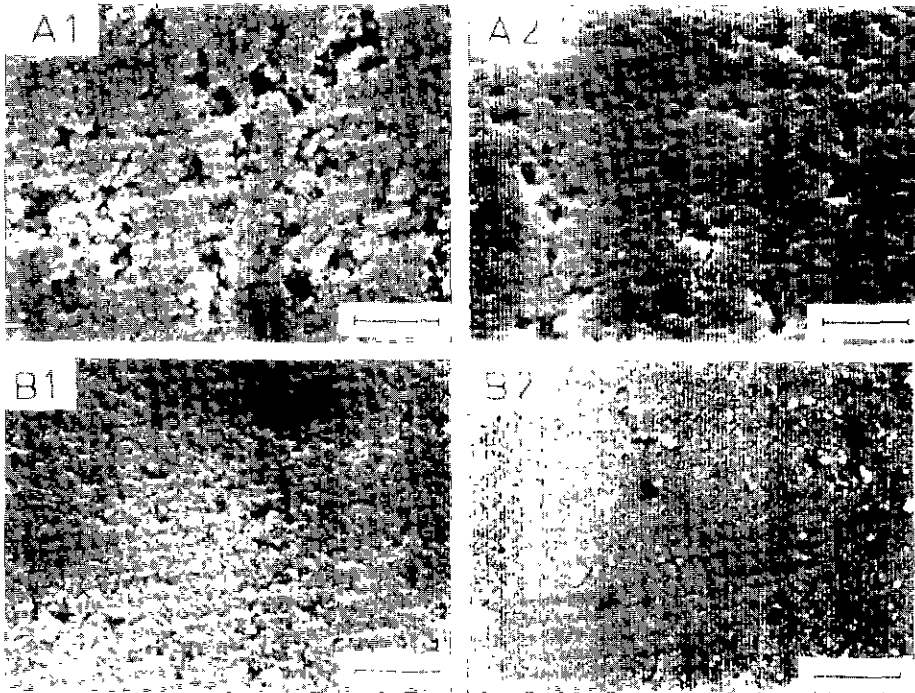


Fig. 9. Microstructures of green compacts of A(1, 2): aggregated and B(1, 2): deaggregated BaTiO<sub>3</sub>. Pressing pressures are (A, B)1: 39.2 and (A, B)2: 98 MPa, respectively. (bar=4 μm).

분포의 상승은 닫힌 기공의 생성과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다.

### 3.3. 미세구조의 발달

Fig. 9는 성형체 A 및 B내의 기공크기 분포가 성형압의 증가에 따라 변화하는 모양을 나타낸 SEM 사진이다. 성형압 39 MPa의 성형체 A에서는 2~3 μm 정도의 응집입자와 이들간의 void의 형성이 확인되었다. 성형압을 98 MPa로 증가시키면 응집분체의 파괴가 일어나 void 경은 작아지나 효과적인 입자의 재배열이 동반되지 않으므로 소멸되지 않으며, 결과적으로 파괴전의 응집입자의 형태를 그대로 간직한 불균일 성형체를 이루고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 성형체 B의 경우는 성형압 39 MPa에서 1 μm 이하의 미세 응집입자간의 void가 균일하게 분포되어 있으며, 이들 void는 성형압의 증가에 따라 효과적으로 소멸됨을 알 수 있다.

Fig. 10에는 본체의 응집파괴도 및 성형밀도가 거의 동일한 성형체 A2 및 B1(Fig. 4 참조)을 각각 1000°C 및 1200°C에서 1시간 소성했을 때의 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 1000°C일 경우에 시료 B1이 균일한 기공분포를 가짐에 비하여 A2에는 비교적 큰 기공이

산재해 있으며 그 분포가 불균일함을 알 수 있다. 소결온도가 1200°C로 높아졌을 때 시료 B1은 수 μm 정도의 입자성장이 일어나며 소량의 미세 입내기공과 더불어 다수의 닫힌 입계기공이 존재하는 균일한 미세구조를 나타내었다. 이에 비해 시료 A2에서는 B1에 비해 상대적으로 입자성장속도가 느리며, 특히 치밀화도가 상이한 영역들이 혼재하는 이중구조(duplex structure)를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 이중구조의 형성은 전술했듯이 응집분체를 가압성형할 때 일어난 성형밀도의 불균일성이 소성시에 치밀화속도가 상이한 영역들을 형성시킴으로써 이들간의 내부응력 발생<sup>10)</sup> 하여 결과적으로 차등 소결이 심화되었기 때문으로 판단된다. 따라서 A2의 경우 성형체의 응집파괴도와 성형밀도가 B1과 거의 동일했음에도 응집파괴 후 재성형한 B1에 비해 동일 소결 조건에서 낮은 소결밀도와 미세구조의 불균일성을 나타내고 있다.

Fig. 11은 성형체 A 및 B를 1400°C에서 1시간 소성했을 때의 미세구조를 나타낸 것이다. 응집파괴 분체 성형체 B의 소결체는 다수의 미세 입내기공과 큰 입계기공을 가지며 결정입자의 크기가 고른 정상적인 미세구조를 나타내었다. B1 및 B2의 평균입경은 각각 26 μm 및 30

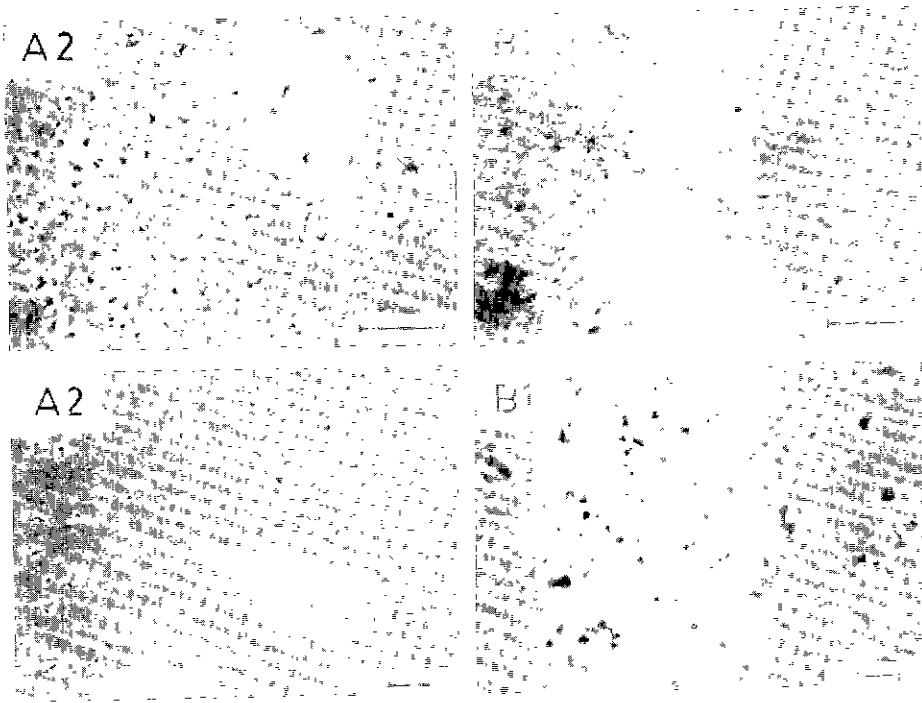


Fig. 10. Microstructures of A2) aggregated and B1) deaggregated BaTiO<sub>3</sub> fired at a) 1000°C and b) 1200°C for 1 h, respectively. (bar=10 μm).

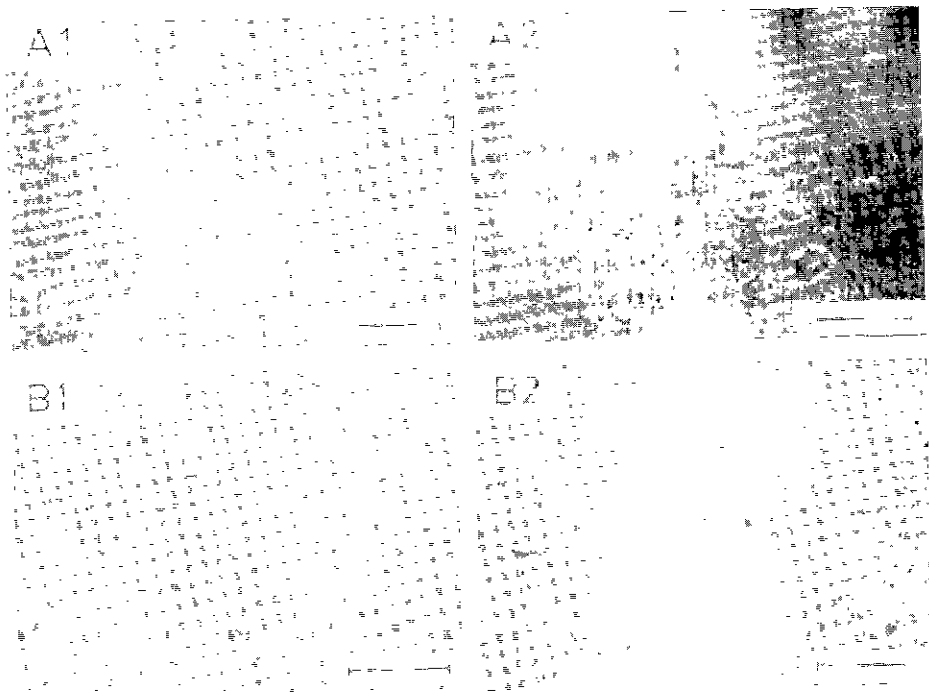


Fig. 11. Microstructures of A(1,2): aggregated and B(1,2): deaggregated BaTiO<sub>3</sub> fired at 1400°C for 1 h, respectively. (bar=50 μm).

μm 정도로 미세구조의 성형압 의존성은 거의 없었다. 이에 비해 응집분체 성형체 A의 소결체는 10 μm 전후의 입자 및 큰 void들로 구성된 다공성 영역들 및 100 μm 이상의 이상성장입자들로 구성된 치밀한 영역들로 구분된 이중구조를 가짐을 알 수 있었다. 이들 소결체의 성형압의존성은 뚜렷하지 않았으나 대체로 성형압이 낮은 A1에서의 다공성 영역의 크기와 체적분율이 A2보다 큰 경향을 보였다. 소결체 A에서의 이중구조의 형성은 차등소결에 기인한 것으로 사료된다. 한편 이러한 이중구조 중 치밀한 영역에서의 이상입성장에 관하여는 다음과 같은 몇 가지 가능성을 비교 고찰할 수 있다. 우선 BaTiO<sub>3</sub>에서 과잉 TiO<sub>2</sub>가 존재할 때 생성되는 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>상과의 공용반응(~1320°C)의 결과로 생성된 액상에 의한 이상입성장<sup>14)</sup>을 생각할 수 있으나, 이는 원료분체의 화학양론성, 응집과외분체 성형체에서의 정상입성장 등을 고려하면 그 가능성을 배제할 수 있다. 둘째로 입도분포가 넓은 분체의 성형체에서 평균입경의 15배 이상의 입자가 이상입성장의 핵으로 작용<sup>15)</sup>하는 경우에 관해서도, 본 실험의 원료분체의 1차입경이 균일한 점과 시료 A2와 응집과외도가 거의 동일한 시료 B1에서 정상입성장이 일어난 점을 고려하면 역시 그 가능성을 배제할 수 있다. 마지막으로 소결 후기단계에서 결정입자의 탄성변형에너지가 존재할 때 계의 총 변형에너지의 최소화외 과정에서 야기되는 이상입성장<sup>16)</sup>을 생각할 수 있는데, 본 실험의 경우 응집분체 성형체를 소결시 차등소결의 결과로 치밀한 영역내의 결정입자들은 다공성 영역들의 존재에 의해 상당한 내부응력을 받게 될 것이므로 계의 총에너지의 최소화가 이상입성장의 구동력으로 작용했을 가능성이 충분히 크다. 따라서 응집분체 성형체에서의 치밀한 영역의 이상입성장은 이러한 내부응력 최소화기구에 의한 것으로 추정된다.

## 5. 결 론

수산 티타닐 바륨의 열분해로 얻어진 화학양론의 BaTiO<sub>3</sub> 응집분체와 이를 가압처리 하여 응집도를 감소시킨 분체의 성형 및 소결특성을 비교하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.

(1) 분체의 응집도가 큰 경우가 작은 경우에 비해 가압성형시에 성형밀도가 낮고, 평균 기공크기가 크며 기공의 크기분포가 넓은 불균일 성형체가 형성되는 경향이 강하였다. 이는 분체의 응집이 충전시 void를 형성케 하며 가압시 응집분체의 파괴가 일어나나 재충진에 의한 void의 소멸이 난이하기 때문이라 사료된다.

(2) 분체의 응집도가 클수록 가압성형체의 치밀화도는 낮아지며, 소결 초기단계에서 치밀화의 진행에 따른 열린 기공의 평균경의 증가폭이 컸다. 이는 분체의 응집이 성형체 내의 입자의 충전상태와 응집도가 상이한 영역을 생성시켜 이들간에 차등소결이 진행됨으로써 열린 기공 크기의 평균경이 증가하며, 이 때 발생하는 내부응력이 치밀화를 억제하기 때문이다. 한편 소결 초기단계에서의 열린 기공의 크기분포는 분체의 응집상태에 관계없이 치밀화가 진행됨에 따라 감소하였다.

(3) 응집분체의 성형체에 있어서는 소결 초기 및 중기단계에서 야기된 내부응력이 차등소결을 심화시킴으로써 소결 후기단계에서는 미세구조의 발달상태가 상이한 영역 즉 치밀하고 이상입성장이 일어난 영역과 치밀화와 입성장이 억제된 다공성 영역으로 구성된 이중구조를 형성하였다. 치밀한 영역에서의 이러한 이상입자성장의 구동력은 내부응력에 의한 계의 탄성변형에너지를 최소화하려는 경향으로 추정된다.

## REFERENCES

1. 岡崎清, "セラミク 誘電體工學," pp.26-36. 第3版, 學獻社, 東京, (1983)
2. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54-63 (1961).
3. F.W. Dynys and J.W. Halloran, "Compaction of Aggregated Alumina Powder," *ibid.*, **66**(9), 655-659 (1983).
4. F.W. Dynys and J.W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *ibid.*, **67**(9), 596-601 (1984).
5. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria-Stabilized Zirconia," *ibid.*, **64**(1), 19-22 (1981).
6. F.F. Lange, "Processing-Related Fracture Origins: I. Observations in Sintering and Isostatically Hot-Pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Composites," *ibid.*, **66**(6), 396-398 (1983).
7. F.F. Lange and M. Metcalf, "Processing-Related Fracture Origins: II. Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surface Caused by Differential Sintering," *ibid.*, **66**(6), 398-406 (1983).
8. S. Lowell and J.E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, pp.97-120, 2nd Ed., Chapman and Hall, NY, (1984).
9. C. Greskovich and K.W. Lay, "Grain Growth in Very Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(3), 142-146 (1972).
10. C. H. Hsueh, A.G. Evans and R.M. McMeeking, "Influence of Multiple Heterogeneities on Sintering Ra-



- tes," *ibid.*, **69**(4) C-64~C-66 (1986).
11. T. Kimura, H. Kajiyama, J. Kim and T. Yamaguchi, "Effect of Inclusion Size on the Densification of ZnO-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>," *ibid.*, **72**(1), 140-141 (1989).
  12. O.J. Whittmore and J.A. Varela, "Pore Distributions and Pore Growth During the Initial Stages of Sintering," pp.51-62 in *Mat. Sci. Res.*, Vol. **13**, Ed. by G.C. Kuczinski, Plenum, NY, 1980.
  13. O.J. Whittmore and J.J. Sipe, "Pore Growth during the Initial Stages of Sintering Ceramics," *Powder Tech.*, **9**, 159-164 (1974).
  14. D.F.K. Hennings, R. Janssen and P.J.L. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
  15. G.R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites," *ibid.*, **54**(1), 34-39 (1970).
  16. D.J. Srolovitz, G.S. Grest and M.P. Anderson, "Computer Simulation of Grain Growth-V. Abnormal Grain Growth," *Acta Metall.*, **33**(12), 2233-2247 (1985).