

섬유상 분말로 제조된 배향성을 가진 BaTiO₃ 세라믹

서용교 · 야나기다히로아끼*

삼성코닝 연구소

*동경대학 공학계연구과

(1993년 8월 25일 접수)

Oriented Barium Titanate Ceramics Made from Fiber State Powder

Yonggyo Seo and Hiroaki Yanagida*

SamSung Corning Co. R&D Center

*Faculty of Engineering, University of Tokyo

(Received August 25, 1993)

요 약

세라믹을 다결정체로 볼 경우 단결정과 본질적으로 다른 점이 2개가 있다. 한개는 입계의 존재이다. 또 한개는 각 미결정의 결정축이 여러 방향으로 배열해 있다는 것이다. 통상은 세라믹의 미결정의 결정축은 랜덤한 방향으로 배열해 있어서 본래 이방성인 단결정을 등방성으로 하고 있다. 그러나 다결정을 구성하는 미결정의 결정축이 어느 특정한 방향으로 배열하는 경향을 가지게 할 수가 있다. 이때 세라믹은 배향성을 갖는다고 하고 결정축의 방위의 정렬 정도를 배향도라고 한다. 본 연구에서는 결정축을 효과적으로 배향시키기 위해서 섬유상 BaTiO₃를 KDC법과 이온교환법으로 만들고, 성형용 금형, 독터 블레이드, 시린지를 사용해서 정렬시켰다. 그리고 로트제팅법으로 평가한 결과 시린지로 배향시킨 것이 제일 높은 배향성을 보였다. 주사전자현미경상으로 보면 섬유상이었던 거의 대부분의 입자가 소결한 후 구형화되었지만 결정의 배향성은 더욱 강화되었다.

ABSTRACT

When looked upon as a polycrystalline, ceramics have two basic differences from a single crystal. One is that there exist grain boundaries. the other is that the crystal axes of each small crystal are arranged in random directions. But the crystal axes of small crystals which compose ceramics may be made to have the tendency of being arranged in a specific direction. This is called that the crystal axes are oriented. The degree of the direction arrangement of the crystal axes is called orientation. In order to orient the crystal axes effectively, the fibrous barium titanates were made through KDC method and the ion exchange method. And then they were arranged through pressing, doctor blade, and syringe. As the result of Lotgering evaluation, the sample oriented through syringe showed the highest orientation. After sintering, though the most particles that had been fibrous shaped became global shape viewed through SEM, the orientation of the crystals was reinforced by means of sintering.

1. 서 론

재료는 분말의 형상을 섬유상으로 함으로써 새로운 기능을 줄 수 있고, 물성의 고성능 고기능화를 가능하게 할 수 있다¹⁾. 단결정인 세라믹스 섬유는 분말을 정렬시킴으로써 결정축을 한방향으로 배향시킬수 있다. 따라서 소재의 방향에 따라 물성이 다른 이방성이 기대된다.

재료단계에서 이방성을 가지는 것은 그재료의 성능을 더욱 높이고 공정을 단순화 할 수 있을 것이다. 특히 BaTiO₃ 세라믹은 압전성을 가지는 재료이다. 단결정에 비해 세라믹은 미결정이 각각 다른 방향으로 랜덤하게 배향되어져 있다 따라서 압전체로 사용할 경우, 랜덤한 방향을 한방향으로 정렬시키기 위해서 분극과정이 필요하다. 그러나 섬유상 결정을 배향하여 소결하면 제작과정

에서 결정축이 정렬이 되어 분극을 하지 않아도 압전성이 나타날 것으로 기대된다. 또한 분극을 병행해서 실시해 주면 더욱 높은 압전효과가 기대된다.

본 연구에서는 섬유상 BaTiO₃를 KDC법과 이온교환법으로 만들고, 성형용 금형, 독터 블레이드, 시린지를 사용해서 정렬시켜서 결정축을 효과적으로 배향시키는 방법을 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 BaTiO₃ 세라믹의 제작 과정을 보이고 있다. 섬유상 K₂Ti₄O₉은 TiO₂와 K₂CO₃으로부터 KDC법²⁻⁴⁾으로 만들었다. 섬유상 BaTiO₃ 분말은 섬유상의 K₂Ti₄O₉을 Ba(OH)₂·8H₂O으로 이온교환해서 만들었다.

2.1. 섬유상 K₂Ti₄O₉의 제작(KDC법)

먼저 Ba(OH)₂·8H₂O와 이온교환이 잘되는 K₂Ti₄O₉을 섬유상으로 만들었다. TiO₂와 K₂CO₃을 4 : 1로 해서 충분히 이기고 소량의 물을 넣어 구슬처럼 성형했다. 그리고 나서 건조하고 하소해서 섬유상으로 성장시켰다. 즉 1350°C에서 100시간 하소해서 직경이 2 μm, 길이가 40 μm의 섬유로 성장시켰다.

2.2. 섬유상 BaTiO₃의 합성

섬유상 K₂Ti₄O₉을 Ba(OH)₂·8H₂O으로 고압분해용기속에서 130°C, 5기압의 수열 조건하에서 48시간 이온교환해서 섬유상 BaTiO₃의 분말을 만들었다⁵⁻⁷⁾. 비료원인 Ba(OH)₂·8H₂O을 티탄원인 섬유상 K₂Ti₄O₉에 Ti와 Ba이 1 : 1이 되도록 넣었다.

2.3. 성형용 금형에 떨어뜨려 면상 배향한 경우

섬유상 BaTiO₃ 1g을 원주상 성형용 금형에 충전하고 면상으로 배향성을 가지도록 떨어뜨려 성형했다. 150 kg/cm²의 압력으로 1분간 가압해서 성형체를 만들었다. 가늘고 긴 섬유의 형상과 가압에 의해서 섬유축이 가압 방향에 대해서 직각인 면방향으로 정렬할 것이 기대된다. 성형시 물을 넣어서 습식성형을 행하고 충분히 진공 펌프로 빼서 건조시켜 두께 2mm의 성형체를 얻었다.

2.4. 독터 블레이드에 의해 면상 배향한 경우

섬유상 BaTiO₃의 20 wt%의 PVA를 5 wt%의 수용액 상태로 넣어서 70°C에서 잘 이겼다. 독터블레이드를 이용하여 면상으로 배향된 섬유상 BaTiO₃ 시이트를 만들었다^{8,9)}. 25매 겹쳐서 150 kg/cm²로 가압하여 70°C에서

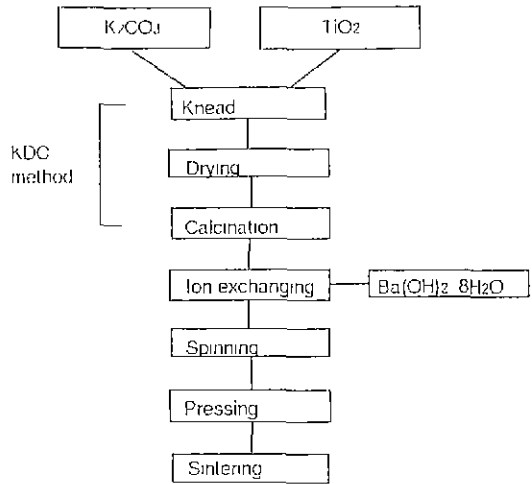


Fig. 1. The method of the preparation of barium titanate ceramics.

열압착을 시켰다. 20×20×2.4 mm³의 성형체가 얻어졌다.

2.5. 시린지에 의해 선상 배향한 경우

동일하게 섬유상 BaTiO₃의 20 wt%되는 PVA를 5 wt%의 수용액상태로 넣어서 70°C에서 잘 이겼다. 만들어진 슬러리를 침의 굵기가 1.2 mm인 시린지로 밀어내어 유리판 위에 건조시켜 봉상으로 만들었다. 시린지를 빠져 나오면서 섬유상의 BaTiO₃는 선상으로 배열되어지며 결정축인 a축이 평행하게 배열될 것이다. 봉상의 BaTiO₃을 10 mm로 끊어서 15 mm×5 mm의 장방형의 성형용 금형에 넣어 70°C로 유지하면서 1t/cm²로 열압착시켰다. 장방형의 금형에 봉상의 BaTiO₃를 하나 하나 쌓아올려 섬유의 긴방향이 금형의 긴방향으로 향하도록 정렬시켜 성형을 했다.

2.6. 소결

성형 후 펠렛은 100°C에서 24시간 건조시켰다. 500°C에서 5시간 두어서 충분히 탈지하고 1380°C에서 3시간 소결시켰다. 그때 승온온도는 시간당 100°C로 변화시켰다¹⁰⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 섬유상 BaTiO₃의 형성

Fig. 2와 Fig. 3에 KDC법과 이온교환법에 의해서 만들어진 섬유상 BaTiO₃의 X선 분석결과와 SEM사진을

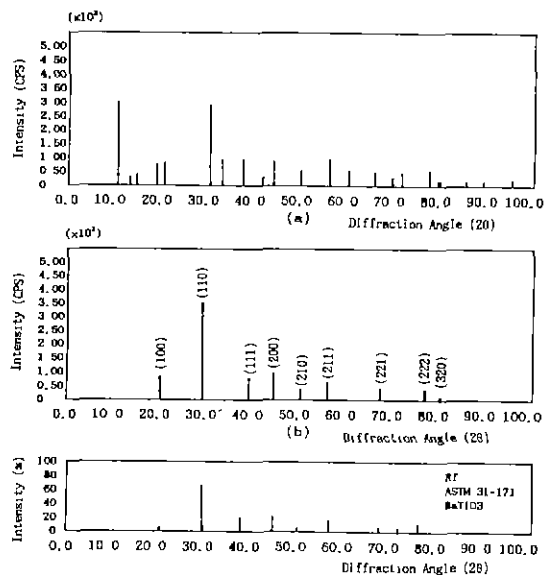


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) fiber state $K_2Ti_4O_9$ powder before ion exchange and (b) non-oriented fiber state $BaTiO_3$ powder after ion exchange.

보인다. 칼륨 이온과 바륨 이온이 이온교환 반응이 일어나서 순수하고 길이 40 μm 직경 2 μm 의 섬유 형상을 유지한 채로 $BaTiO_3$ 이 얻어졌다. $K_2Ti_4O_9$ 은 4개의 TiO_6 로 형성된 사슬이 책과 같이 연결된 층상구조를 형성하고 있다. 층간에는 K^+ 이온을 함유하고 있다. 알칼리성 수용액에서는 K^+ 이온 보다도 Ba^{+2} 가 들어가기 쉬우므로 130°C에서 48시간 반응시켜서 이온교환시킬 수가 있었다¹¹⁾. $K_2Ti_4O_9$ 존재 하에서의 수열 반응은 섬유상이 유지될 수 있는 것으로 파서 용해 석출 반응이 아니라 교체와 온수 사이에 일어나는 이온교환 반응이 주체라고 생각 되어진다.

3.2. 로토게링법

배향된 정도를 X선 회절강도로 부터 다음과 같이 로토게링법으로 해석했다. 섬유상의 $BaTiO_3$ 는 섬유축이 a축이고, a축에 대해 회전하는 방향으로 c축을 가진다. 시료면에 평행하게 a축이 배열해 있는 경우에 X선 회절 강도중 (200)의 회절강도가 증가할 것이다. 여기서 시료면에 대한 모든 면의 X선회절 강도의 합계를 $\Sigma I(hkl)$ 로 하고 그중 (200)면의 X선회절강도와 $\Sigma I(hkl)$ 의 비를 배향지수 P라고 한다($P = I(200) / \Sigma I(hkl)$). 이 배향지수 P는 그재료에서 결정이 얼마나 배향되어 있는가를 나타낸다. X선 분석시 저각도는 각도 측정에 따라 실제값에 크오

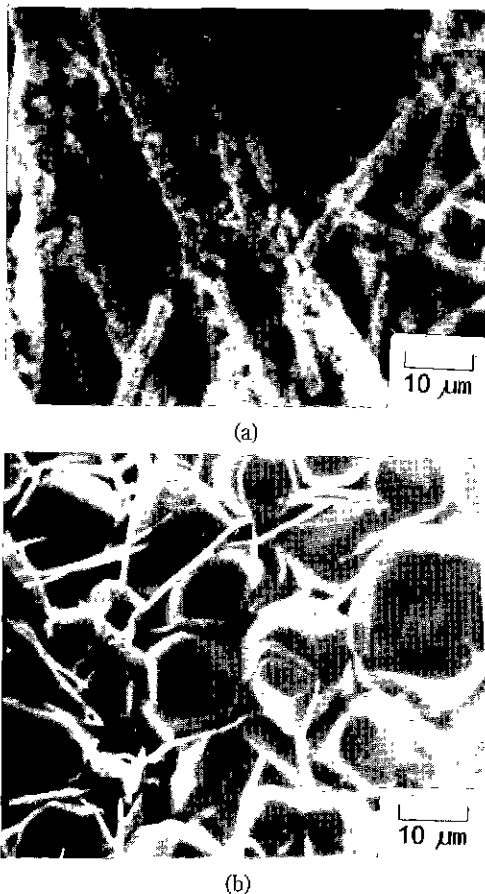


Fig. 3. SEM photographs of the fiber state $BaTiO_3$ powder made by ion exchange method and the fractured surface of the line oriented sintered body.

차를 준다. 고각도는 X선 피크가 비교적 넓은 분포를 보인다. 그러므로 정확한 peak값을 읽기 어렵다. 본 논문에서는 회절각 θ 가 $45^\circ/2$ 에 가까운 (200)면의 X선 회절강도로 배향한 정도를 비교하였다. 즉 시료면에 평행한 방향으로 a축이 배향해 있는 경우에 시료면에서의 X선 회절강도는 배향하고 있지 않는 경우에 비해 (200)의 회절강도는 증가하고 그외의 (hkl)면의 회절강도는 감소할 것이다 따라서 P값은 증가하게 된다

또한 무배향시료는 ASTM 31-171을 기준으로 하여 같은 식으로 배향지수를 계산해서 P_0 로 한다. P를 P_0 에 의해 나눈 배향도 $F(F = P/P_0)$ 를 계산하면, 이 F는 소결체의 결정 입자의 a축의 배향의 정도를 상대적으로 나타내는 척도가 된다 이때 무배향시료의 배향도 F는 1이고 배향도가 클수록 큰 값을 갖는다. 각 배향도의 값을

Table 1. The Degree of Orientation of BaTiO₃ Ceramic, Physically Oriented by Pressing, Doctor Blade, and Syringe, Analyzed by Lotgering Method

Sample	Pressing	Doctor blade	Syringe		
			(1)	(2)	(3)
Green body	1.84	1.30	4.09	4.09	2.78
Sintered body	1.86	2.42	5.36	7.59	4.66

↓ P

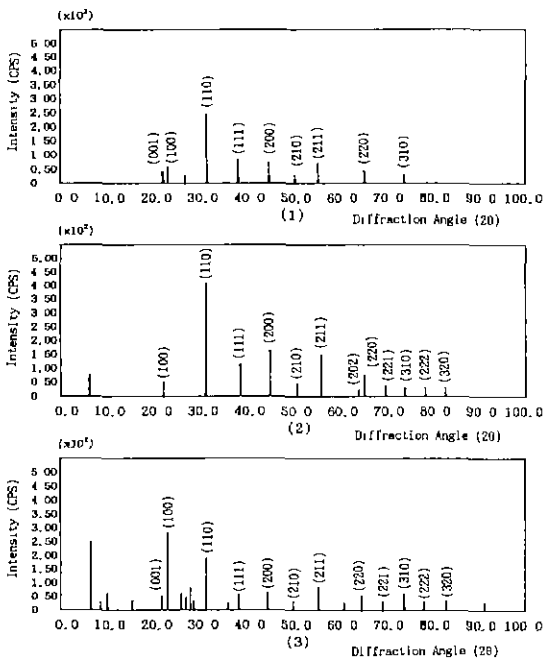
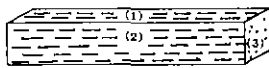


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of line oriented BaTiO₃ green body by syringe.

Table 1에 나타내었다.

3.3. 배향도 측정의 결과

3.3.1. 성형용 금형에 떨어뜨려 면상으로 배향시킨 소결체

성형용 금형에 섬유상의 BaTiO₃를 떨어뜨려 일축가압 성형을 하면 면상으로 배향될 것이 기대된다. 로토제링

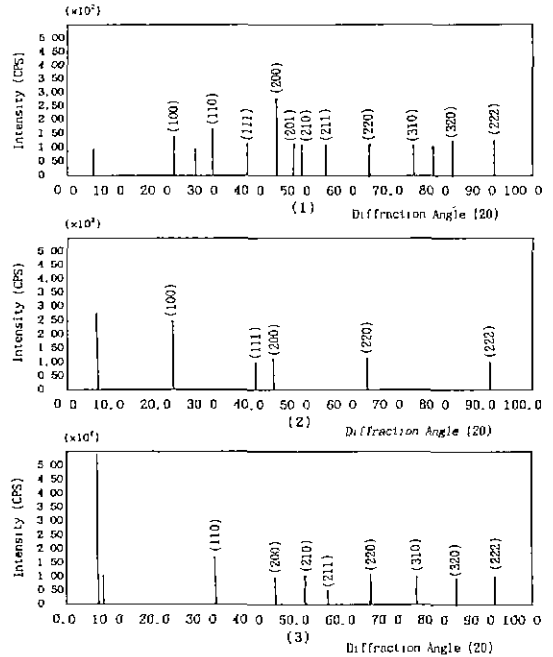


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of line oriented BaTiO₃ sintered body by syringe.

법의 해석 결과는 배향도가 1.8로써 그렇게 크지는 않았다. 이것은 BaTiO₃ 섬유가 응집을 일으켜서 2차입자를 형성하기 때문이라고 추측된다.

3.3.2. 독터블레이드에 의해 면상으로 배향시킨 소결체

독터블레이드법에 의해서 면상으로 배열한 경우, 소결하기 전에는 1.3의 배향도를 보였지만 소결 후 단순히 성형용금형에 떨어뜨린 것보다 배향도는 향상하여 2.42의 배향도를 보이고 있다.

3.3.3. 시린지에 의해 선상으로 배향시킨 소결체

시린지로 밀어내기 위해서 포함된 바인더는 성형시 탄성에 의해 각분들이 분리가 되어 켈렐으로 성형이 어려웠다. 본 연구에서는 70°C, 1 t/cm²에서 5분간 유지시켜 주는 열압착과정을 통해 켈렐화 할 수 있었다. 시린지를 이용하여 선상으로 배열한 경우, Fig. 4와 5에서 보이고 있는 것처럼 성형체와 소결체는 4에서 7 정도로 상당히 높은 배향도를 보였다. Fig. 4에서는 성형체를 X선으로 분석한 결과를 보이고 있다. (1)은 가압방향과 수직이고 섬유가 누워 있는 방향이고, (2)는 가압방향에 평행하고 섬유가 누워 있는 방향이고, (3)은 가압방향에 평행하고 섬유의 끝이 보이는 방향이다. 소결전에는 3면 모두 (200)가 크게 되어서 배향도가 2~4 정도로 배향

하고 있었다. Fig. 5에서처럼 소결을 하면 배향도가 4에서 7 정도로 더욱더 향상하여, 방향에 따라서는 31° 피이크가 보이지 않아서 단결정과 같은 현상이 나타났다. 그리고 (3)의 경우는 섬유상 BaTiO₃이 배향됨으로 해서 X선이 시료에서 반사하는 면적은 극히 작아진다. 시료 고정용으로 사용된 점토의 피이크가 많이 검출되었다.

Fig. 3에서는 시린지를 이용해서 선상으로 배향된 섬유상 BaTiO₃의 소결체의 파단면에 대해서 SEM 사진을 보인다. 대부분은 섬유 형상을 잃어버리고 입체는 구형에 가까운 것이 되어 버렸다. 소결에 의해서 섬유상의 입자는 입성장하여 구형의 입자가 되었지만, 결정격자상에서 이루어진 배향성은 유지되어졌다. 그리고 독터블레이드와 시린지로 배향시킨 성형체의 경우 바인더를 20%나 포함하고 있는데, 소결과정에서 바인더가 날아감으로써 배향도가 현저히 향상되었다.

4. 결 론

섬유상의 BaTiO₃는 물리적인 방법에 의해서 특정한 방향으로 배향시킬 수 있다. 성형용 금형에 떨어뜨리는 방법, 독터블레이드에 의한 방법, 시린지에 의한 방법이 조사되었다. 배향도를 로토게링법으로 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 성형용금형, 독터블레이드와 시린지에 의해 결정축을 배향시키고 배향도를 로토게링법으로 분석한 결과, 결정축이 배향한 것을 확인할 수 있었는데 그중 시린지에 의한 방법이 가장 효과적이었다.

2) 각 방법에 의해 배향된 성형체는 소결하면 배향도가 향상하여 특히 시린지에 의한 것은 배향도 7 이상의 큰 배향도가 얻어졌다. 소결후 섬유상의 BaTiO₃는 대부분이 구형의 입자로 성장되었지만 결정격자 레벨에서 형성된 배향은 계속 유지되어졌다.

REFERENCES

1. T. Shimizu, "Ceramic Fiber and Whisker on the Soft-Age," *Ceramics Japan*, **24**(4), 279-284 (1989).
2. T. Shimizu, H. Yanagida and K. Hashimoto, "Synthesis of Potassium Titanate Fibers by Kncading-Drying-Calcination Process," *Yogyo-Kyokai-shu*, **86**(8), 339-344 (1978).
3. T. Shimizu, "Potassium Titanate Fiber," *化學工業*, **7**, 752-756 (1980).
4. T. Shimizu, H. Yanagida, N. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, "Kydration of Potassium Tetratitanate Fiber by the KDC Process," *Yogyo-Kyokai-shu*, **87**(11), 565-571 (1979).
5. M. Yoshimura, N. Kubodera, T. Noma and S. Somiya, "Synthesis of Ba-Ferrite Fine Particles by Hydrothermal Attrition Mixing," *J. Ceram. Soc., Japan*, **97**(1), 16-21 (1989).
6. T. Tsurumi, T. Ishikura, T. Hayashi, K. Asaga and M. Daimon, "Fabrication of Grain-Oriented PZT Ceramics from a Hydrothermally Sythesized Powder," *J. Ceram. Soc., Japan*, **98**(8), 926-929 (1990).
7. M. Senoo, M. O Abe and T. Suzuki. *イオン交換*, pp. 152-165. 講談社, Tokyo, 1991.
8. K. Murakawa, "A Tape Casting," *Ceramics Japan*, **12** (3), 207-211 (1977).
9. K. Niwa, "Ceramic Fabrication Process before Firing Tape Casting," *Ceramics Japan*, **19**(2), 146-151 (1984).
10. N. Takeuchi, H. Tanaka, M. Wakamatsu, Y. Sakabe and K. Wakino, "Effect of Firing Atmosphere on the Cubic-Hexagonal Transition in Ba_{0.99}Sr_{0.01}TiO₃," *J. Ceram. Soc., Japan*, **98**(8), 836-839 (1990).
11. N. Ohta and Y. Fujuki, "Change Processes from Potassium Tetratitanate Fibers to Potassium Hexatitanate Fibers and through Hydrated Titania Fibers to Anatase Fibers," *Yogyo-Kyokai-shu*, **88**(1), 1-8 (1980).