

BaTiO₃ 세라믹스와 Oxide Setter의 반응성에 관한 연구

박정현 · 최현정 · 조경식 · 염강섭 · 조철구*

연세대학교 세라믹공학과

*유동기업(주)

(1993년 11월 15일 접수)

Study on the Reaction between BaTiO₃ Ceramics and Oxide Setters

Jeong-Hyun Park, Hyun-Jeong Choi, Kyeong-Sik Cho

Kang-Sup Youm and Chull-Koo Cho*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*You Tong Enterprise Co., Ltd

(Received November 15, 1993)

요 약

setter가 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조에 미치는 영향과 setter의 안정성을 알아보기 위해 BaTiO₃ 세라믹스를 Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄ 및 MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂로 각각 안정화시킨 지르코니아 setter 위에서 소결하여 접촉면에 대해 SEM으로 반응양상을 관찰하고 EDAX와 XRD 분석 등으로 반응물질을 고찰하였다. Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄ 및 Mg-PSZ(Partially Stabilized Zirconia) setter에서 BaTiO₃ 세라믹스는 과대입성장을, Ce-TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)에서 BaTiO₃ 세라믹스는 과도한 입성장 억제를 나타내었다. Mg-PSZ, Ca-PSZ, Ce-TZP setter는 심한 상전이를 일으켰고 Y-TZP와 fused Y-SZ(Stabilized Zirconia) setter는 비교적 안정하게 유지되었다. BaTiO₃ 세라믹스의 액상소결조제에 의해 다량 생성된 액상의 물질이동으로 반응이 촉진되며 BaTiO₃ 세라믹스에 첨가된 SrTiO₃와 ZrO₂가 반응하여 SrZrO₃가 생성되었다.

ABSTRACT

BaTiO₃ ceramics were sintered on Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO and Mg-, Ca-, Ce-, Y-stabilized zirconia setters. Then the influence of setters on the microstructure of BaTiO₃ ceramics and the stability of setters were investigated by SEM, EDAX and XRD analyses. The microstructure of BaTiO₃ ceramics sintered on Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO and Mg-PSZ showed large grain growth, but little grain growth on Ce-TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal). Mg-PSZ(Partially Stabilized Zirconia), Ca-PSZ, Ce-TZP setters showed extensive phase transformation. Y-TZP and fused Y-SZ (Stabilized Zirconia) setters were stable. The liquid sintering aids of BaTiO₃ ceramics accelerate mass transport. The reaction of SrTiO₃ in BaTiO₃ with ZrO₂ resulted in the formation of SrZrO₃.

1. 서 론

BaTiO₃ 세라믹스는 BaTiO₃에 소량의 첨가제들을 넣어 소결 및 전극 처리하여 제조하는데, 각 단계가 예민한 변수로 작용하여 미세구조 및 관련된 상온 비저항(ρ_{25}), Tc(Curie Temperature), PTC 효과(ρ_{max}/ρ_{min}) 등 물성이 변한다¹⁻³. 소결시 온도, 시간과 분위기 뿐만 아니라 setter도 BaTiO₃ 세라믹스의 물성에 큰 영향을 준다

BaTiO₃ 세라믹스의 소결시 setter로는 불리직, 화학적으로 안정한 지르코니아, 알루미늄이나 등이 주로 사용되나^{1,2}, BaTiO₃ 세라믹스와 setter가 심하게 반응하여 BaTiO₃ 세라믹스에 반응막이나 균열이 생기며, 가시적인 변화가 없을 경우라도 setter에 따라 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조가 달라진다.

setter는 반응에 의한 생성상과 원상과의 불일치, 반응의 확산 등으로 안정성이 감소될 수 있다. 특히 지르

코니아는 정방정, 단사정 상전이시의 큰 부피차 때문에 소결체를 얻기 위해서는 상전이를 억제하는 안정화제를 첨가해야 하는데^{6,7)}, 안정화제에 따라 BaTiO₃ 세라믹스에 미치는 영향과 자체 상안정성을 고려해야 한다.

본 연구는 setter가 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조에 미치는 영향이 작은 것을 선별하며 setter의 오염 양상 및 상안정성을 고찰하여 최적의 setter를 찾는 것을 목적으로, MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂로 각각 안정화시킨 지르코니아와 Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄ setter에서 상용의 발열체용 BaTiO₃ 세라믹스와 1 mol% 첨가제를 넣어 제조한 BaTiO₃ 세라믹스들을 소결하여 SEM, XRD, EDAX 분석 등으로 평가했다.

2. 실험방법

Table 1의 시약들을 사용하여 setter를 제조하고 그 위에서 BaTiO₃ 세라믹스를 소결하였다.

지르코니아를 8.5 mol%의 MgO, 8.5 mol%의 CaO로

Table 1. Starting Materials

Reagent	Purity(%)	Company
ZrO ₂	99.5	Daiichikigensu, (0.1 μm)
8Y-SZ(fused)	99.9	LONZA-Werke GmbH, Swiss (5~25 μm)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	>99.0	Hayashi Pure Chem. Ind., Japan
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	>98.0	Yacuri Pure Chem., Japan
Y ₂ O ₃	99.9	HCST (0.5 μm)
CeO ₂	99.9	Cerac Inc., USA
MgO	99.9	Junsei Chem.Co., Ltd
BaTiO ₃ Ceramics	BaTiO ₃ + dopant	Fuji Titanium Ind., Japan
BaTiO ₃	>99.8	Sein Co., Japan
Nb ₂ O ₅	99.9	Aldrich Chem Comp. Ind.
La ₂ O ₃	99.99	Kanto Optical grade
Sb ₂ O ₃	99.9	Junsei Chem Co., Ltd.
Bi ₂ O ₃	99.9	Junsei Chem. Co., Ltd.
Nd ₂ O ₃	99.9	Junsei Chem. Co., Ltd.
SrCO ₃	99.9	Hayashi Pure Chem. Ind.
Cr ₂ O ₃	99.9	Junsei Chem. Co., Ltd.
MnO ₂	99.9	Fluka AG, Switzerland
Al ₂ O ₃	99.9	Smitomo Co., Japan (1.8 μm)
SiO ₂	99.9	Junsei Chem. Co., Ltd.
TiO ₂	99.9	Junsei Chem. Co., Ltd.

각각 안정화시켜 1500°C 에서 2시간, 12 mol%의 CeO₂와 2.5 mol%의 Y₂O₃로 각각 안정화시켜 1400°C 에서 2시간 소결하고, 상용 8Y-SZ, Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄들을 1700°C 에서 2시간 소결하여 setter들을 준비하였다(Fig. 1).

첨가제를 넣지 않은 BaTiO₃, 각 1 mol%의 첨가제를 넣은 BaTiO₃ 세라믹스, 상용 BaTiO₃ 세라믹스((Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃+3 mol%TiO₂, 0.5 mol%SiO₂, 0.5 mol%Al₂O₃, 0.3 mol%Nb₂O₅, 0.13 mol%MnO₂) 등을 각 setter 위에서 4°C/min로 승온, 1300°C 에서 30분 유지하고 1200°C 까지 1시간에 내려 1시간 유지하여 소결하였다^{8,9)}(Fig. 2).

첨가제로는 소결조제인 TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, T₂를 낮추는 SrTiO₃, PTC 효과 증진제인 MnO₂와 Cr₂O₃, 반도체화 dopants인 Y, Sb, Ce, Nb, Bi, Nd 각각의 산화물들을 사용하였다¹⁰⁾.

소결 후 BaTiO₃ 세라믹스와 setter의 접촉면을 SEM 등으로 관찰하고, 안정화 지르코니아 setter를 XRD 분석하고, Y-TZP 표면을 EDAX로 분석하였다. 반복사용 setter의 안정성은 5구간으로 구분한 bar형 setter를 두개 세우고 그 위에 BaTiO₃ 세라믹스를 올려놓고 소결하는 과정을 구간별로 1~5회 반복하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BaTiO₃ 세라믹스 접촉면의 변화

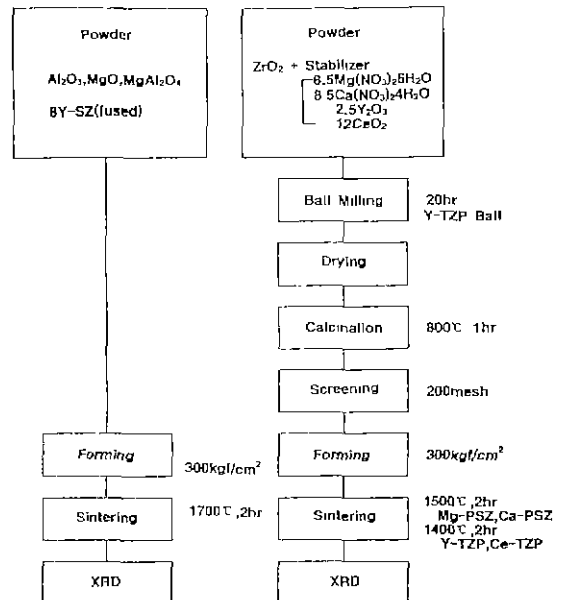


Fig. 1. Preparation procedure of setters.

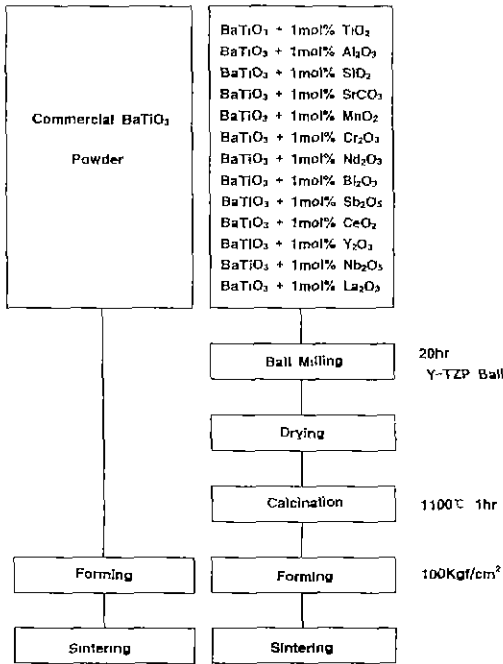


Fig. 2. Preparation procedure of BaTiO₃ ceramics.

소결한 상용 BaTiO₃ 세라믹스와 각 setter간 접촉면의 미세구조를 동조성의 BaTiO₃ 세라믹스 소결체를 setter로 사용하여 소결한 BaTiO₃ 세라믹스 접촉면의 미세구조(d ; 입경 $\sim 5.3 \mu\text{m}$)를 기준으로 비교하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 setter에 따라 현저한 미세구조의 차이를 나타내었으므로 BaTiO₃ 세라믹스 접촉면에서의 반응생성물을 알아보기 위해 XRD 분석을 하였으나 차이가 나타나지 않았다. 미세구조는 setter의 성분이 BaTiO₃ 세라믹스로 침투하여 입성장의 억제 또는 촉진 효과를 나타낸 것으로 생각된다.

Al₂O₃, MgAl₂O₄ setter에서 소결한 BaTiO₃ 세라믹스는 두터운 다공성 반응층($\sim 0.2 \text{ mm}$)의 표면이 형성되었고 grain들이 뭉친 미세구조를 나타냈다. Al₂O₃는 SiO₂ 등과 함께 BaTiO₃ 세라믹스의 소결조제 역할을 하는 성분으로서, BaO, SiO₂와는 약 1120°C, MnO₂와는 약 1150°C 부터 액상이 형성된다고 보고된다¹⁰⁾. 소결시 setter의 Al₂O₃ 성분이 상용 BaTiO₃ 세라믹스와의 계면에 과량의 액상을 생성시켜 BaTiO₃ 세라믹스의 grain을 뭉치게 하고, 성분의 이동을 촉진시켰을 것이라 생각한다. MgO setter에서 소결한 BaTiO₃ 세라믹스의 접촉면은 과대입성장을 보였다. 이는 Mg 성분이 BaTiO₃ 세라믹스에 첨가되면 소결시 심한 입성장이 유발되고 Mg 성분은 불

순물로 입계의 액상에 남아 PTC효과를 떨어뜨린다는 연구결과가¹¹⁾ Mg 성분이 setter에 있을 경우 BaTiO₃ 세라믹스의 접촉면에 동일하게 적용됨을 보여준다.

1320°C 이하에서 BaTiO₃ 세라믹스에 ZrO₂를 첨가할 경우 BaTiO₃ 세라믹스의 입계에 Zr⁴⁺가 편석되어 입자 크기를 줄인다고 보고된다¹²⁾. ZrO₂ 외에 안정화제가 미치는 영향을 알기 위해 안정화제를 달리한 지르코니아 setter들 위에서 소결한 BaTiO₃ 세라믹스 접촉면의 미세구조를 비교하였다. Mg-PSZ setter에서 소결한 BaTiO₃ 세라믹스의 접촉면은 MgO setter 사용시처럼 과대입성장을 보였다. Ce-TZP 위에서 소결한 BaTiO₃ 세라믹스의 접촉면의 미세구조는 sub-micron으로 과도하게 입성장이 억제되었다($d \sim 0.7 \mu\text{m}$). BaTiO₃ 세라믹스에 반도체화 dopant를 첨가할 경우 고용한계(0.3 mol% 정도) 이하에서는 양이온 치환에 의한 공공을 통해 확산이 활성화되고 소결이 촉진되지만 고용한계 이상에서는 첨가제가 입계에 석출되어 입제이동을 방해함으로써 입성장이 억제된다고 보고된다¹³⁾. CeO₂는 BaTiO₃ 세라믹스의 반도체화 dopant로 사용되는데, 안정화제로 CeO₂가 다량 첨가된 12Ce-TZP를 setter로 사용할 경우 setter의 Ce⁴⁺가 BaTiO₃ 세라믹스로 다량 확산해 입성장을 억제한 것으로 해석할 수 있다. Y-TZP setter를 사용한 BaTiO₃ 세라믹스의 접촉면은 입성장이 약간 억제되었으나 ($d \sim 4.3 \mu\text{m}$) 입자 크기로 볼 때 원래의 반도체화 dopant로서 첨가된 Y³⁺의 양은 미량일 것으로 생각된다. 8Y-SZ은 $d \sim 6.8 \mu\text{m}$ 로, 안정화제 Y₂O₃량은 2.5Y-TZP보다 많지만 Y-TZP처럼 치밀하지 않으므로 상대적으로 반응면적이 작기 때문에 Y³⁺의 영향이 적게 나타난 것이라 생각된다. Ca성분이 BaTiO₃ 세라믹스에 첨가될 경우 입성장이 억제된다는 보고¹⁴⁾가 있으나 본 실험조건에서 Ca-PSZ setter 사용시는 큰 영향이 나타나지 않았다($d \sim 6.2 \mu\text{m}$).

BaTiO₃ 세라믹스는 입경 2~5 μm 의 균일한 입자를 가질 때 PTC 재료로 좋은 물성을 나타내며 입자가 너무 작거나 크면 PTC 효과가 떨어지고¹⁵⁾ 입자크기가 불균일하면 큰 입자 주위의 저항이 낮아 부위별로 다른 전기적 상태가 되므로 전압내성이 떨어진다고 보고된다¹⁶⁾. 그러므로 소결시 BaTiO₃ 세라믹스가 액상으로 뭉친 불균일한 미세구조가 되게 하는 Al₂O₃, MgAl₂O₄ setter는 BaTiO₃ 세라믹스의 setter로 적당하지 못하며 과대입성장을 억제하는 MgO, Mg-PSZ setter나 지나치게 입성장을 억제하는 Ce-TZP들보다는 Ca-PSZ, Y-TZP, Y-SZ이 setter로서 적합하게 보인다.

3.2. setter의 접촉면의 모습

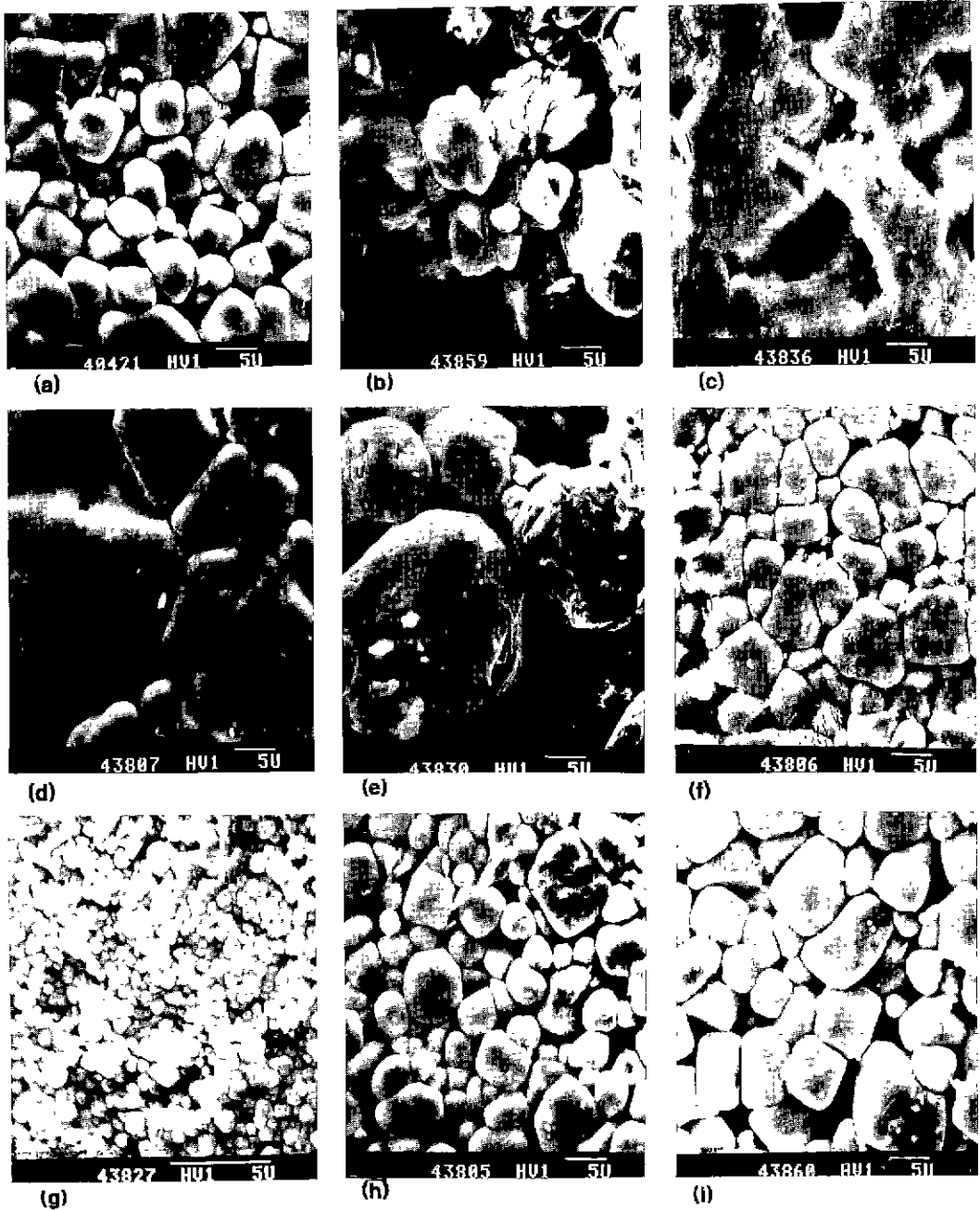


Fig. 3. Scanning electron micrographs of BaTiO_3 ceramics sintered on (a) BaTiO_3 ceramics setter, (b) Al_2O_3 setter, (c) MgAl_2O_4 setter, (d) MgO setter, (e) Mg-PSZ setter, (f) Ca-PSZ setter, (g) Cc-TZP setter, (h) Y-TZP setter, and (i) Y-SZ setter.

지르코니아 setter의 BaTiO_3 세라믹스 소결 사용전후의 미세구조 변화를 SEM으로 관찰하고 반응 후의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. 균일한 구형의 지르코니아

입자가 BaTiO_3 세라믹스 소결 후에는 주위의 입자들이 액상으로 뭉쳐 있는 모습을 보였다. 일반적인 BaTiO_3 세라믹스 소결 온도를 고려하여 1370°C 이하의 BaTiO_3

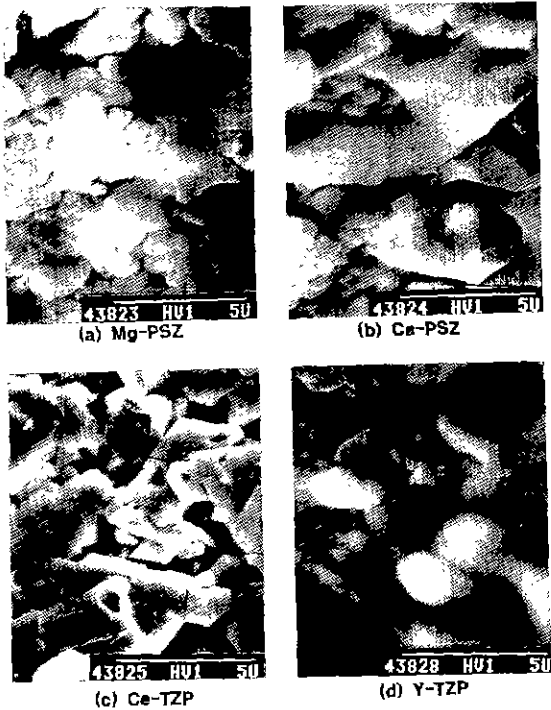


Fig. 4. Scanning electron micrographs of zirconia setter surfaces after BaTiO₃ ceramics sintering; (a) Mg-PSZ, (b) Ca-PSZ, (c) Ce-TZP, and (d) Y-TZP.

세라믹스와 setter의 성분들간의 공용점을 상평형도로부터¹⁵⁾ 모아 Table 2에 한줄씩 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 소결온도 이하에서 BaTiO₃ 세라믹스 내부의 Ba, Ti, Si, Al, Mn, Sr, Nb 등이 모두 액상을 생성시키는 성분으로 작용함과 Tc를 높이기 위해 PbTiO₃를 첨가할 경우 액상생성이 더욱 촉진될 것임을 알 수 있었다. setter 성분에 CaO가 있는 경우는 접촉면에서 액상생성의 가능성이 커질 것으로 보인다.

BaTiO₃ 세라믹스의 각 첨가제에 대한 setter의 반응 양상을 확인하기 위해 첨가제를 한가지씩 넣은 BaTiO₃ 세라믹스와 복합 첨가, 제조된 상용의 BaTiO₃ 세라믹스를 각 setter에서 소결한 후 setter의 접촉면을 관찰하였다(Fig. 5).

1 mol%의 소결조제, SrTiO₃, MnO₂와 Cr₂O₃를 첨가한 BaTiO₃ 세라믹스와 상용 BaTiO₃ 세라믹스는 모든 setter와 반응했고 첨가제를 넣지 않은 BaTiO₃도 Y-SZ를 제외한 모든 setter와 육안으로 확인되는 반응을 보였다. 광학현미경으로 보았을 때, 이들은 모두 수 micron 이상의 입경을 나타내었다. 반도체화 dopant를 첨가한 BaTiO₃ 세라믹스는 Al₂O₃, MgO, Mg-PSZ와 Ce-TZP setter와만 반응흔적을 나타내었으며 sub-micron의 입경을 나타내었다.

액상의 입계상은 활발한 물질 이동의 통로가 된다고

Table 2. Eutectic Temperature between the Oxide Materials of BaTiO₃ Ceramics and Setters

Cations of BaTiO ₃ ceramics and Setter components											Tm(°C)
Ca	Mg	Al	Ba	Ti	Si	Sr	Mn	Nb	Pb	etc.	
Ca	Mg				Si						1320
Ca	Mg				Si						1265
Ca		Al			Si		Mn ²⁺				1210
Ca				Ti	Si			Nb			1350
Ca				Ti	Si		Mn ²⁺				1200
Ca					Si					Cr	1022
Ca	Mg				Si						1355
Ca		Al			Si						1122
Ca		Al	Ba		Si						1150
Ca		Al			Si		Mn ²⁺				1000
Ca		Al			Si		Mn ²⁺			Bi	1070
Ca		Al			Si						1245
			Ba	Ti	Si						1320
			Ba							Zr	1330
			Ba	Ti	Si						1290
				Ti			Mn ²⁺				1251
					Si		Mn ²⁺				1358
					Sr						1300
Ca			Ba		Si		Nb				815
					Si				Pb		720
					Si				Pb		711
									Pb	La	810
									Pb	Cr	768
									Pb	Sb	820

DOPANT of BaTiO ₃	role	no	Sintering aids			T _{up}	PTCR up			Semiconducting control							
			Ti	Al	Si		Sr	Mn	Cr	Nd	Bi	Sb	Ce	Y	Nb	La	BT
CERAMICS	cation of oxide																
Setters	Al ₂ O ₃																
	MgAl ₂ O ₄																
	MgO																
	Mg-PSZ																
	Ca-PSZ																
	12Ce-TZP																
	2.5Y-TZP																
	8Y-SZ																
	8Y-SZ _{hard}																

Fig. 5. Photographs of contact surface of setters after sintering.

알려져 있고^{16,17)}, BaTiO₃ 세라믹스에서 소결조제의 작용을 하는 TiO₂ 농도는 입내보다 입계에서 큰 경향이 있다고 보고되므로^{18,19)} 첨가제를 넣지 않은 BaTiO₃도 TiO₂ 농도가 큰 입계에서 과량의 액상이 생겨 BaTiO₃ 세라믹스의 구성성분의 setter 침투를 촉진했을 것으로 생각된다. 액상생성을 촉진하는 소결조제나 MnO₂는 더욱 물질이동을 증대시키는 역할을 했을 것이다. SrO₂는 Nb₂O₅와 1300°C에서 액상이 생성된다고 보고되어 있다¹⁵⁾.

BaTiO₃ 세라믹스의 반도체화 dopant는 고용한계(0.3 mol% 정도) 이상에서는 입성장을 억제하므로¹²⁾, 실험에서 첨가한 반도체화 dopant 1 mol%는 입성장을 억제하는 효과를 나타냈을 것이다.

setter별로, Al₂O₃, MgO와 Ce-TZP setter는 실험한 모든 BaTiO₃ 세라믹스와 심한 반응을 하였다. Ce-TZP setter는 반응물질이 넓게 퍼지는 모습을 나타낸 반면 Mg-PSZ, Ca-PSZ setter에서는 반응물질이 표면에 집중되어 MnO₂, Cr₂O₃가 첨가된 BaTiO₃ 세라믹스와 의 반

응부분이 쉽게 깨지기도 하였다. Y-TZP와 Y-SZ setter는 MnO₂, Cr₂O₃ 첨가 BaTiO₃ 세라믹스를 제외하고는 반응의 흔적이 약하게 나타났다.

3.3. 반응물질과 지르코니아 setter의 상안정성

setter에 침투된 반응성분들과 그밖의 미량성분을 확인하기 위해 BaTiO₃ 세라믹스의 소결 후 안정하게 남아 있던 Y-TZP의 여러부분을 EDAX 분석한 결과 Zr, Y 외에 Ba, Ti, Sr과 Al 성분이 확인되었다(Fig. 6).

사용 전후의 지르코니아 setter를 XRD로 분석하였다(Fig. 7). BaTiO₃ 세라믹스와 의 반응 후 안정화 지르코니아에 반응생성된 상은 SrZrO₃였고 BaTiO₃ peak도 나타났다. 사용한 상용 BaTiO₃ 세라믹스가 소량의 첨가제가 포함된 (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃로서 Ti, Al 등이 소결조제로 작용하여 생성된 액상이 지르코니아 setter로 흘러 SrTiO₃는 ZrO₂와 반응하여 SrZrO₃가 형성되고²⁰⁾ BaTiO₃는 소량의 첨가제는 그대로 지르코니아에 침투된 채 남은 것으로 보인다.

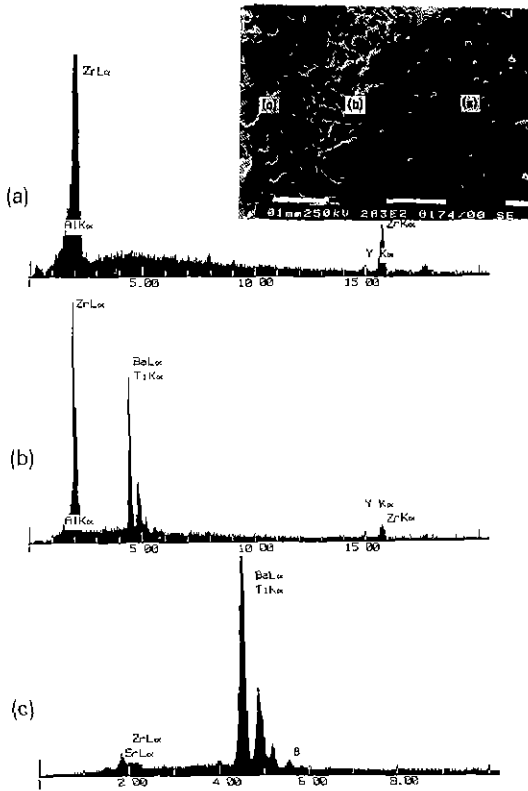


Fig. 6. EDAX patterns of Y-TZP surface reacted with BaTiO₃ ceramics.

1000~1400°C 에서 Mg-안정화 지르코니아를 장시간 유지할 경우 상전이로 불안정해진다고 보고되고⁶⁾, 실험 결과 Mg-PSZ setter는 BaTiO₃ 세라믹스 소결(1300°C) 후 단사정이 84% 정도로 많이 형성되어 setter로서 부적절하게 나타났다.

Ca-PSZ setter는 주된 입방정이 BaTiO₃ 세라믹스의 소결 후 현저히 감소하고 반응생성상인 SrZrO₃가 큰 비중을 차지하게 되며 정방정과 단사정도 형성되었다. 소결시 BaTiO₃ 세라믹스의 성분물질들이 Ca-PSZ setter에 침투되면서 CaO와 액상을 형성하고 CaO가 액상으로 녹아들며 반응함에 따라 CaO의 농도가 부분적으로 낮아져서 안정화 효과가 떨어진 것으로 생각된다. 상전이에 의한 입방정, 정방정, 단사정 지르코니아들과 perovskite 구조인 SrZrO₃ 간의 부정합 역시 setter의 안정성을 떨어뜨릴 것이다²¹⁾.

Ce-TZP setter는 소결과정을 거치는 동안 심한 반응과 확산이 일어나 단사정이 36% 정도로 많이 형성되어 불안정해졌다.

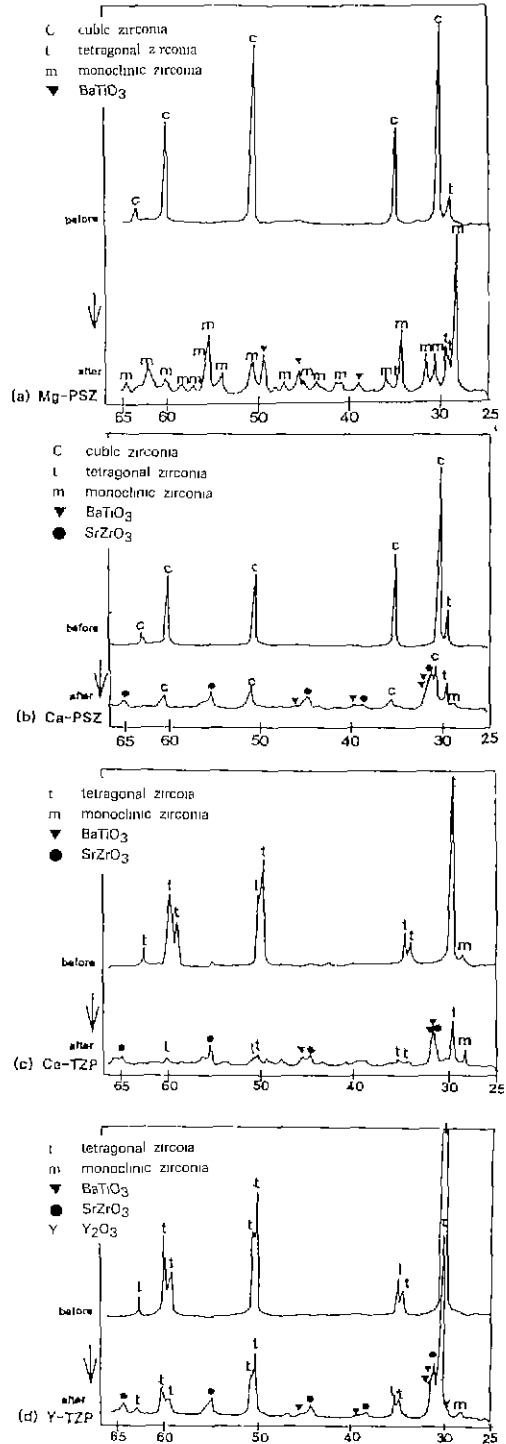


Fig. 7. XRD patterns of zirconia setters before and after BaTiO₃ ceramics sintering; (a) Mg-PSZ, (b) Ca-PSZ, (c) Ce-TZP, and (d) Y-TZP.

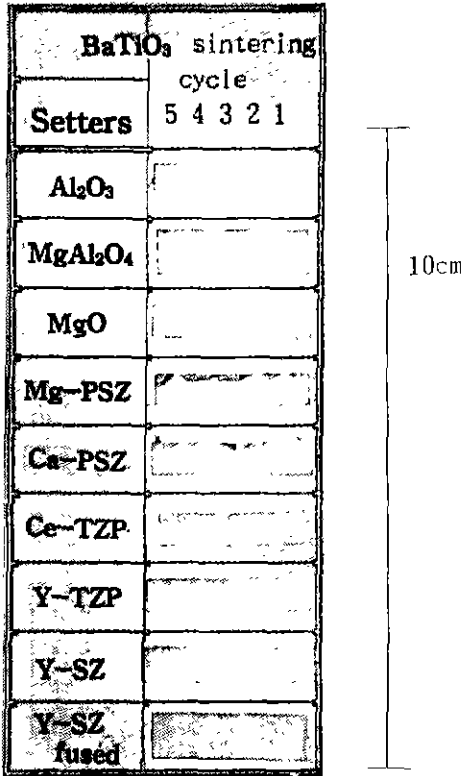


Fig. 8. Photographs of setters after 5 sintering cycles.

Y-TZP는 BaTiO₃ 세라믹스 소결 후에도 원래의 정방정이 주된 상으로 남고 형성된 단사정(6% 정도)과 반응생성상이 적어 안정한 setter로 보인다.

3.4. 반복사용 setter의 안정성

BaTiO₃ 세라믹스의 소결에 5회 사용한 후 setter의 측면사진을 Fig. 8에 나타내었다. Mg-PSZ, Ca-PSZ, Ce-TZP setter는 횟수를 늘림에 따라 심한 자체 상전이와 반응생성물에 의해 4~5회 사용 후 균열과 파괴가 나타났다. Y-TZP와 Y-SZ(fused zirconia)는 부분적인 반응은 나타나지만 상은 비교적 안정하게 유지되었다.

Y-TZP는 반복하여 사용하는 경우 200°C 전후에서 저온열화로 안정성이 떨어질 위험이 있으므로²²⁾ 5회 소결 후 Y-SZ과 함께 다시 XRD 분석을 하였다(Fig 9). Y-TZP에는 정방정, 단사정, BaTiO₃, Y₂O₃와 SrZrO₃ 등이 나타났다. 이는 반응 과정에서 결정 내의 Y₂O₃가 분리되어 정방정상이었던 지르코니아가 단사정상으로 전이되고, 반복소결에 의해 저온 열화된 결과로 보인다. Y-SZ은 미량의 Y₂O₃가 분리되어 나타나지만 원래 주된

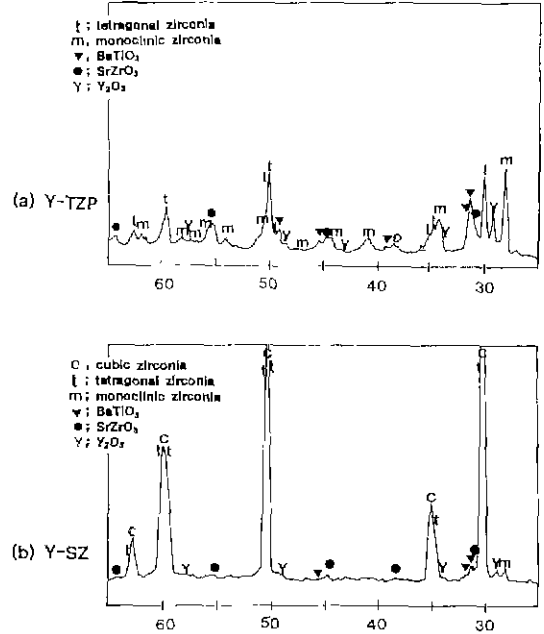


Fig. 9. XRD patterns of zirconia after 5 times sintering of BaTiO₃ ceramics; (a) Y-TZP and (b) Y-SZ.

상이었던 입방정상으로부터 Y₂O₃ 농도가 낮아져도 정방정상이 되므로 치명적인 파괴는 일어나지 않고 출발부터 정방정이던 Y-TZP보다 긴 수명을 기대할 수 있다. 그 밖에도 fused ZrO₂로 합성한 Y-SZ은 치밀화가 덜 된 상태이므로 자체의 열팽창이 적고, 정방정상이 단사정상으로 전이할 경우의 부피차나 반응생성상과의 불일치를 수용할 수 있는 점 등을 고려할 때 우수한 setter로 전망된다.

4. 결 론

1. BaTiO₃ 세라믹스 접촉면은 각 setter 구성성분의 침투에 의해 Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄ 및 Mg-PSZ setter에서는 과도입성장, Ce-TZP setter에서는 과도한 입성장 억제, Ca-PSZ, Y-TZP setter에서는 일반적인 미세구조가 나타났다.

2. BaTiO₃ 세라믹스에서 소결 조건, MnO₂ 등에 의해 액상형성이 촉진되어 setter에 쉽게 흘러내려 반응이 촉진되었다. 지르코니아 setter에서는 주로 ZrO₂와 BaTiO₃ 세라믹스의 SrTiO₃가 반응하여 SrZrO₃가 생성되었다.

3. Mg-PSZ, Ca-PSZ, Ce-TZP setter는 BaTiO₃ 세라믹스 소결 후 자체 상전이와 반응생성물에 의해 균열과

파괴가 나타났다.

4. BaTiO₃ 세라믹스의 소결시 fused ZrO₂로 합성한 Y-SZ setter는 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조에 변화를 일으키지 않으면서 반복소결시 안정하였다.

REFERENCES

1. R.C. Buchanan, pp. 326-354 in Ceramic Materials for Electronics, 1986
2. B.C.H. Steele, pp. 29-47 in Electronic Ceramics, 1991.
3. H. Ueoka and M. Yodogawa, IEEE "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermister," IEEE Tran. on Manu. Tech., Vol. 3, No 2, 77-82 (1974).
4. F.N. Bradley, "Calcium Aluminate as a Setter for Dielectrics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **50**(2), 562 (1971).
5. T.W. Smoot et al., United State Patent 3,091,014 Cradle May 7 (1962).
6. E. Ryskhewitch and W. Richerson, pp. 350-372 in Oxide Ceramics, 1985.
7. D.J. Green, pp. 1-13 in Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Inc., 1989.
8. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barrier Titanate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **64**(11), 639-44 (1987).
9. H.A. Sauer and J.R. Fisher, "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermister," *J. Am Ceram. Soc.*, **43**(6), 297-300 (1960).
10. R.B. Snow, "Isotherms in part of System MnO-Al₂O₃-SiO₂," *J. Am Ceram. Soc.*, **26**(1), 15 (1943).
11. T.R. Armstrong, L.E. Morgens, A.K. Maurice, and R.C. Buchanan, "Effect of Zirconia on Microstructure and Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 605-11 (1989).
12. M. Kahn, "Preparation of Small-Grained and Large-Grained Ceramics from Nb-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 294 (1973).
13. M. Kuwabara, "Influence of Stoichiometry on the PTCR Effect in porous Barium Titanate Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **64**(11), C170-71 (1981).
14. G.V. Lewis, "PTCR Effect in BaTiO₃ Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **68**(10), 555-58 (1985).
15. R.S. Roth, M.A. Clevinger, and D. Mckenna, Phase Diagram for Ceramist, Vol. 1-8. American Ceramic Society (1964-1990).
16. 박정현 외, pp. 104-5, in 세라믹工学, 반도체출판사, 1991.
17. S.R. Phillpot, S Yip, P.R. Okamoto, and D. Wolf, pp. 228-253 in Materials Interfaces, Ed. by D. Wolf and S. Yip, 1992.
18. Young-Sung Yoo, Jeong-Joo Kim, and Doh-yeon Kim, "Effect of Heating Rate on the Microstructural Evolution During Sintering of BaTiO₃ Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **70**(11), C322-24 (1987).
19. S.A. Long, "Ti rich Nonstoichiometric BaTiO₃ Ceramics; 1. High Temperature Electrical Conductivity Measurement," *J. Am Ceram. Soc.*, **54**(10), 515-19 (1971)
20. Kh. Sh. Iskhakov and Ek. Keler "System of SrO-TiO₂-ZrO₂; Compatibility Triangles," *Gh. Neogan Khim.*, **7** (8), 1946 (1962), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1007 (1962).
21. A F Wells, pp. 542-585 in Structural Inorganic Chemistry (1984).
22. T. Sato, S Ohtaki and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Material Sci.*, **20**, 1466-70 (1985).