

섬유상 BaTiO₃의 분말 직경에 따른 흡진 특성

서용교 · 야나기다히로아끼*

삼성코닝 연구소

*동경대학 공학계연구과

The Properties of Vibration Absorption according to the Diameter of Fibrous BaTiO₃ Powder

Yong-Gyo Seo and Hiroaki Yanagida*

SamSung Corning Co. R & D Center

*Faculty of Engineering, University of Tokyo

초록 최근 중요하게 된 진동 흡수를 위해서 BaTiO₃ 세라믹의 흡진 특성을 측정하고 미세구조와의 연관성을 조사했다. BaTiO₃ 세라믹은 비교적 물리적 화학적으로 안정하여 좋은 흡진체로 기대된다. BaTiO₃ 세라믹은 흡진 특성을 강화시키기 위해서 섬유상 분말을 소결하여 만들었다. KDC법으로 직경이 0.2 μ m, 1.2 μ m, 2.0 μ m인 각각 다른 섬유상 K₂Ti₄O₉을 만들고 이온교환해서 섬유상 BaTiO₃을 만들었다. 면상으로 배향시킨 소결체의 흡진 특성과 전기적 물성을 조사하여 미세구조와의 관계를 밝혔다. 소결체의 입경과 등가회로, 전기기계결합계수(k_t), 발생 전압(V)을 조사한 결과, 사용한 섬유의 직경이 클수록 소결체의 입경은 작아졌다. 따라서 입계가 많아졌다. 흡진 특성은 입계가 많을수록 커진다. 즉 입계의 내부마찰이 클수록 흡진률은 커지며 이때의 내부마찰은 등가회로를 조사함으로써 확인되었다.

ABSTRACT Recently, sound and mechanical vibration are becoming important problems in our life. In the present study, the measurement of vibration absorption characteristics of barium titanate ceramics and the investigation of its relationship to microstructures were carried out. The barium titanate ceramics is expected to be better vibration absorption material owing to its chemical and physical stability than other conventional vibration absorbers like glasswool board. Barium titanate ceramics were prepared by sintering fibrous BaTiO₃ crystallites in order to enhance the vibration absorption characteristics. The fibrous BaTiO₃ ceramics were prepared through the ionic exchange after the preparation of fibrous K₂Ti₄O₉ with 0.2 μ m, 1.2 μ m, 2.0 μ m diameter length by KDC method. The fibrous crystallites were oriented in a plane perpendicular to the press direction and sintered. The investigation of the grain diameters of the sintered ceramics, equivalent factor, electromechanical coupling factor(k_t), and the generated voltage(V) shows that the grain's diameter decreases with the increase of the diameter of the used fibrous crystallites. The vibration absorption increases the crystallites' diameter. That means that the vibration absorption increases with the internal friction of grain boundary. Which was identified by the investigation of the equivalent circuit.

1. 서론

최근 기계적 진동이나 그것에 의해 생기는 소음의 흡수는 쾌적한 생활 환경을 유지하기 위해서 점점 더 중요하게 되었다. 그러나 glasswool board와 같은 종래의 진동 흡수체는 두껍고 가끔 주위로 비산한다. 진동을 흡

수하기 위해서는 입력 진동 에너지를 다른 에너지로 바꾸어서 주위로 방출하지 않으면 안된다. 압전세라믹에서 외부저항을 연결하거나 복합체로 만들어 내부저항을 증가시켜서 주울열로 방출되는 에너지 소비를 증가시킨 경우에 흡진 특성이 보고되었다.^{1~3)} 그런데 흡진 재료는 대부분 소성변형에 의해서 진동을 흡

수한다. 내부마찰이나 점성 등에 의해서 기계적 진동에너지를 열에너지로 바꾸어서 소비한다. 세라믹을 흡진 재료로 사용할 경우, 물리적 화학적으로 안정하여 많은 응용이 기대된다. BaTiO₃세라믹도 내부마찰을 증가시키면 좋은 흡진재가 될 것으로 기대된다.

본 연구에서 사용되어지는 BaTiO₃세라믹은 흡진 효과를 증대시키기 위해서 내부마찰에 의한 내부저항이 상당히 클 것으로 여겨지는 섬유상 분말로 제조하였다. 그리고 가청주파수중의 1kHz의 진동주파수에 대해 흡진 특성을 조사하였다. 우수한 흡진 특성을 나타내는 재료 및 구조를 설계하기 위해서 섬유의 직경에 따른 흡진 특성과 소결체의 미세구조와의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조

섬유상 BaTiO₃ 분말은 섬유상의 K₂Ti₄O₉을 Ba(OH)₂ · 8H₂O으로 이온교환 해서 만들었다. 섬유의 직경은 섬유상 K₂Ti₄O₉을 만들때, 하소 시간을 변화시킴으로써 조절하였다. Fig. 1은 BaTiO₃세라믹의 제작 과정을 보이고 있다. 섬유상 K₂Ti₄O₉은 기시다화학의 특급시약인 TiO₂과 K₂CO₃으로부터 KDC법^{4,5)}으로 만들었다. TiO₂과 K₂CO₃을 4:1로 해서 충분히 이기고 소량의 물을 넣어 구슬처럼 성형했다. 건조한 후 1350°C에서 3시간, 48시간, 100시간 하소해서 섬유 상으로 성장시켰다. 이렇게 해서 만들어진 K₂Ti₄O₉을 Ba(OH)₂ · 8H₂O으로

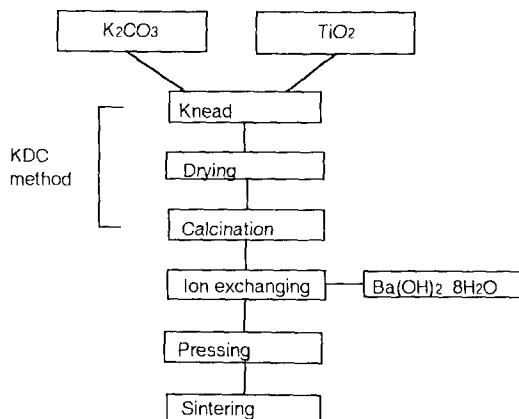


Fig. 1 The method of the preparation of BaTiO₃ ceramics

고압분해용기속에서 130°C와 5기압의 수열조건 하에서 48시간 이온교환해서 섬유상 BaTiO₃의 분말을 만들었다.⁶⁾ 바륨 원으로써 Ba(OH)₂ · 8H₂O을 티탄 원인 섬유상 K₂Ti₄O₉에 넣어서 Ti와 Ba가 1:1이 되도록 평량해서 합성하였다. 이온교환하고 난뒤 1 liter의 순수으로 희석한 후 여과하는 것을 3번 반복하여 세척하였다.

Fig. 2에서는 시료에 배향성을 주기 위해서 면상으로 놓힌 성형 방법을 보이고 있다. 0.2 μm, 1.2 μm, 2.0 μm의 섬유상 BaTiO₃ 각각 1g을 원주형 성형용 금형에 떨어뜨려 성형했다. 가늘고 긴 섬유의 형상과 가압에 의해서 섬유축이 가압 방향에 대해서 직각인 면방향에 정렬할 것이 기대된다. 성형시 물을 넣어서 습식 성형을 행하였다. 성형압은 150kg/cm²로 1분간 가압하고, 수분은 성형하면 진공 펌프로 빼고, 성형후 100°C에서 24시간 건조시켰다. 소결은 1350°C에서 1시간 하고 그때 승온 속도는 6°C/분으로 했다.⁷⁾

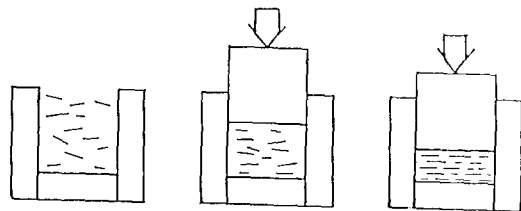


Fig. 2. Molding process of fiber state BaTiO₃

2.2. 진동량 측정

진동량은 Fig.3과 같이 특별히 설계한 장치로 측정했다. 전극을 설치한 시료는 압전액츄에이터와 가속도센서 사이에 삽입되었다. 또한 시료는 스프링으로 500gf의 힘으로 누름으로써 고정되어져 있다. 전기적 절연체인 아크릴이 시료와 액츄에이터, 센서와 스프링 사이에 삽입되어져 있다. 입력 진동은 직경 10mm, 두께 10mm의 원통형 PZT세라믹을 이용해서 1kV의 교류 전압을 가해서 진동시켰다. 시료를 통과한 출력의 기계적 진동은 100mV/중의 감도를 가진 가속도 센서(오노측기의 NP-520)로 측정하고 측정된 진동은 FFT분석기로 분석되었다. 흡진률은 $-(a_1 - a_0)/a_0$ 처럼 시료를 통과한 각진동(a_1)을 시료가 없을 때의 진동(a_0)으로 규격화하였다.

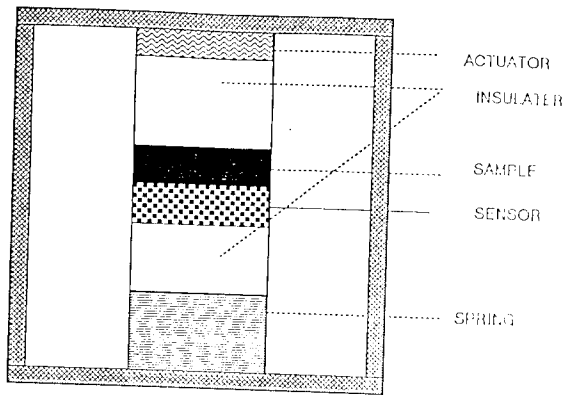


Fig. 3 Schematic drawing of the equipment for measuring the vibration absorption

2.3. 물성 측정

공진반공진법으로 전기기계결합계수를 측정하고, 소결체의 밀도를 천평과 마이크로미터로 측정하였다. 또한 진동시 표면에 발생한 전위를 측정하였다. 사용한 섬유 상의 분말과 소결체를 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시편제조

KDC법에 의해서 1350°C에서 3시간 하소해서 직경이 0.2 μ m, 48시간 하소해서 직경이 1.2 μ m,

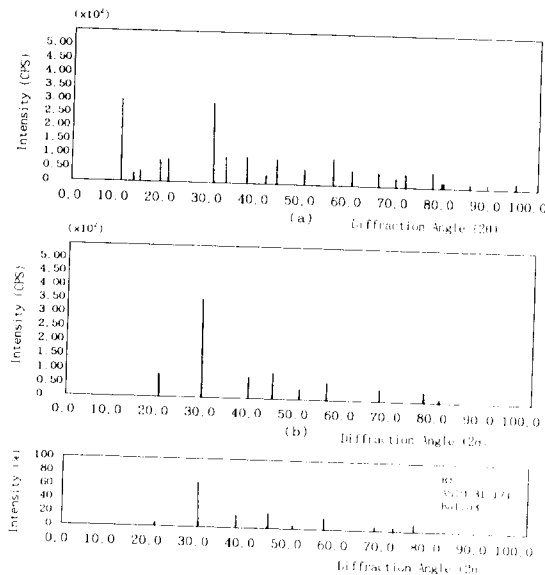


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) fiber state K₂Ti₄O₉ powder before ion exchange and (b) fiber state BaTiO₃ powder after ion exchange

100시간 하소해서 직경이 2.0 μ m의 섬유로 성장시키고 분쇄하여 길이가 40 μ m의 섬유상 K₂Ti₄O₉ 분말을 얻었다. K₂Ti₄O₉은 4개의 TiO₆로 형성된 사슬이 거듭 연결된 층상구조를 형성하고 있다. 층간에는 K⁺이온을 함유하고 있다. 알칼리성 수용액에서는 K⁺이온 보다도 Ba⁺²가 들어가기 쉬우므로 130°C에서 48시간 반응시켜서 이온교환시켰다. X선으로 이온교환 전후의 조성을 조사한 결과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 완전히 이온교환되어져 순수한 티탄산바륨이 얻어졌다. 섬유상 BaTiO₃에 대해 습식분석과 AAS분석을 병행하여 확인한 것은 BaO와 TiO₂가 각각 63.6wt%와 35.5wt%인데 비해 0.4wt%밖에 검출되지 않았다.

3.2. 진동흡수

진동을 연속적으로 흡수하려면 진동이 가해질 때 진동에너지는 열에너지 등으로 바뀌어 외부로 방출될 필요가 있다. BaTiO₃의 입계에는 Ba원자와 O원자가 많다. 따라서 Ti이온 공공이 많고 이온공공의 확산으로 인한 내부마찰이 있을 수 있다. 입력의 진동에너지는 내부마찰에 의해 열에너지로 바뀌어 공기 중으로 방출될 수 있다.

3.2.1. 흡진량 측정

Fig. 5는 직경이 다른 섬유상 BaTiO₃으로 만들어진 다공질 세라믹의 흡진 특성을 보이고 있다. 진동 흡수 비는 시료가 없을 때의 값을 기준으로 해서 규격화 되어져 있다. (a)는 섬유가 평판 방향으로 늘어서 있는 직경이 12mm이고 두께가 1mm인 시료에 대해서 흡진률과 섬유의 직경과의 관계를 보이고 있다. 즉 섬유의 배향방향에 수직으로 진동을 가한 경우이다. 사용된 섬유의 직경이 크면 흡진률은 크게 되었다. (b)는 (a)의 시료를 사각형으로 자른 것이다. 섬유가 평판 방향으로 늘어서 진동을 배향면과 평행으로 가한 경우를 나타내고 있다. 8mm×1mm×8mm의 시료에서 23%의 흡진률이 얻어졌다.

3.2.2. 미세구조 관찰

Fig. 6은 섬유상 분말과 소결체를 1000배로 확대한 전자현미경 사진이다. 0.2 μ m의 섬유로 만든 세라믹은 40 μ m의 입경을 보였다. 1.2 μ m와 2.0 μ m의 섬유로 만든 세라믹은 입경이 20 μ m와 10 μ m로 작은 반면 입계의 수는 많았다. 시라사끼등은 입계에는 Ba⁺²이온과 O⁻²이온이 많고

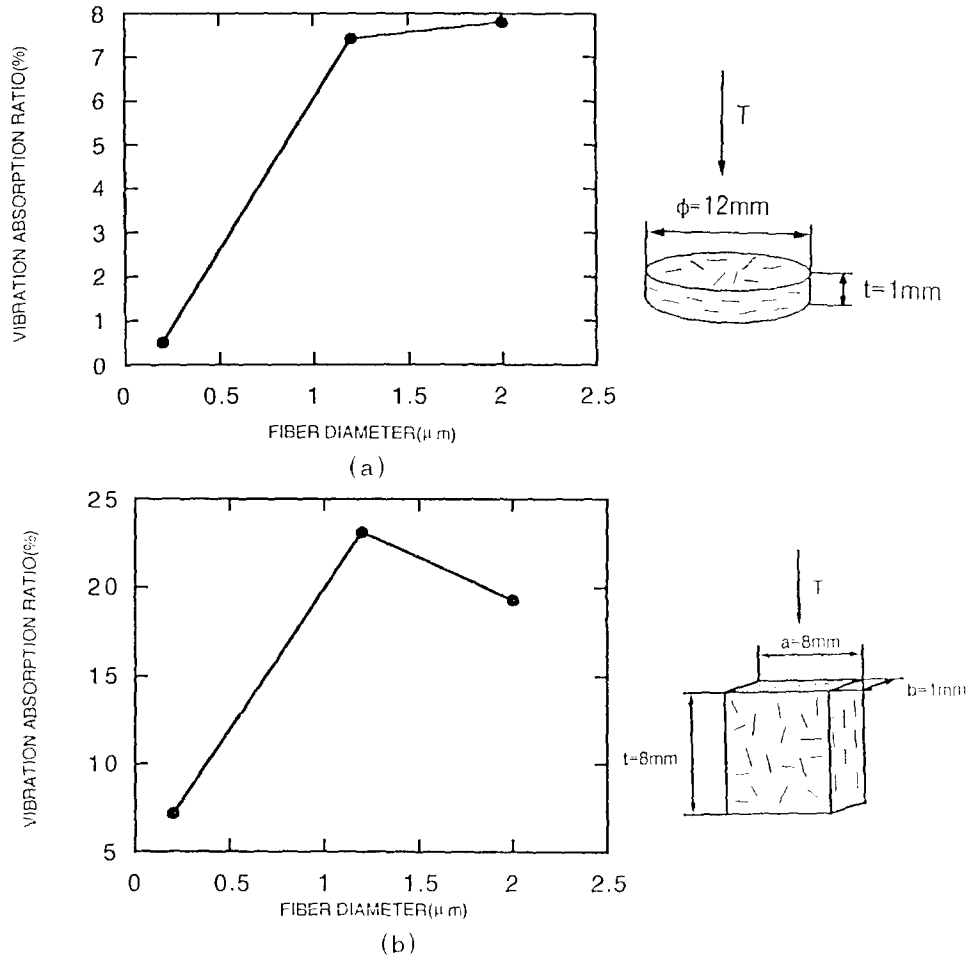


Fig. 5 The fiber's diameter and vibration absorption properties of BaTiO_3 ceramics prepared from fiber

따라서 Ti 이온 공공이 많다고 보고하고 있다.^{8,9)} Ti이온 공공 때문에 진동이 가해졌을 때 응력 유기확산에 의해서 내부마찰이 생긴다.^{10,11)} 즉 결정에 이온 공공이 있으면 공공을 끼고 이온 확산이 활발하게 된다. 본 연구에서 흡진률이 크게 된 것은 Fig.6에서 나타낸 것처럼 섬유의 직경이 클수록 소결체의 입경이 작아지고, 입계가 많아져서 입계의 면적이 늘어났기 때문이다. 그래서 내부마찰에 의한 소성변형분(기계적 저항)이 커졌기 때문이다.

3.2.3. 물성 측정

표 1은 BaTiO_3 세라믹의 물성을 조사한 결과이다. 3.2.1에서 설명한 것처럼 사용한 섬유의 직경이 크면 흡진률도 큰 영향을 보였다. $0.2\mu\text{m}$ 의 섬유상 BaTiO_3 으로 만들어진 세라믹은 전기기계결합계수가 24%, $1.2\mu\text{m}$ 와 $2.0\mu\text{m}$ 로 만들어진 세라믹은 전기기계결합계수가 8%이었다. 또한

시료의 양단에는 2V의 전압이 발생하여 압전효과가 일어나는 것이 확인되었다. 그러나 압전특성이 흡진률과의 상관관계는 발견할 수 없었다.

Table 1. The vibration absorption and the electric properties of BaTiO_3 ceramics

직경D(μm)	0.2 μm	1.2 μm	2.0 μm
흡진성	낮음	높음	높음
전기기계결합계수kt (%)	24	8	8
전압V(V)	2.1	2.0	2.3
상대밀도 ρ (%)	51	47	43

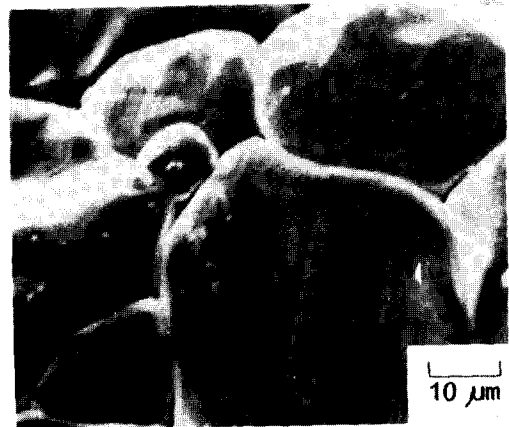
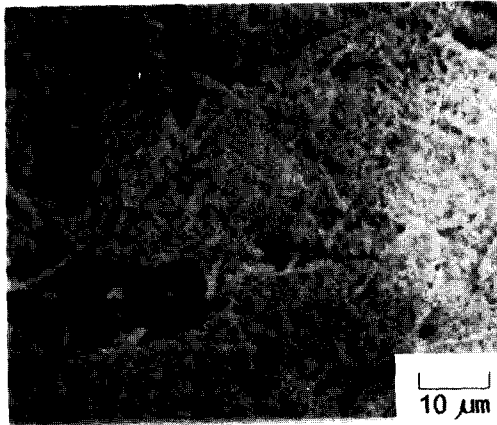
3.2.4. 등가회로 해석

3.2.3에서 시료는 압전효과를 보이고 있으므로 내부마찰에 의한 기계적인 저항성분을 등가회로에 의해 전기적으로 측정할 수 있다. 표 2는 BaTiO_3 세라믹의 등가회로의 각 요소의 값을

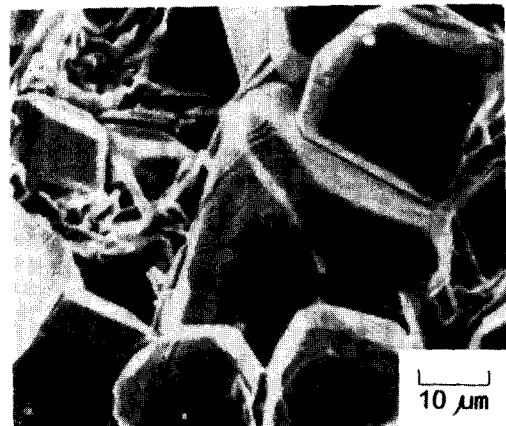
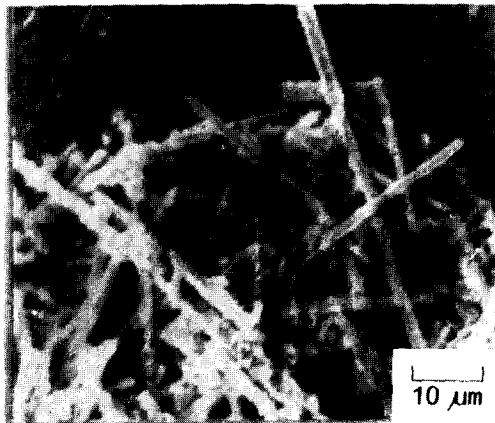
분말

소결체

(a) 0.2 μm



(b) 1.2 μm



(c) 2.0 μm

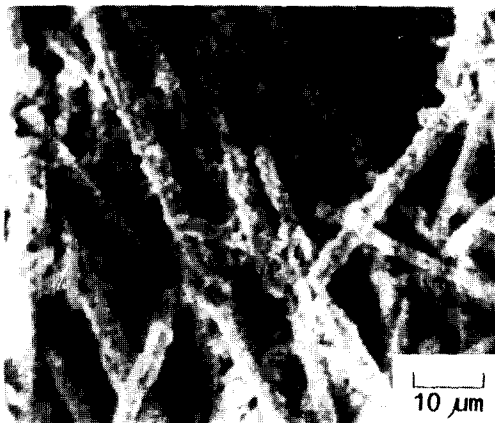
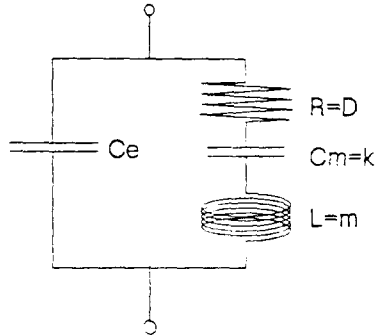


Fig. 6 SEM photographs of fibrous powder and fractured ceramic surfaces of (a) 0.2 μm , (b) 1.2 μm and (c) 2.0 μm BaTiO₃

조사한 결과이다. 등가요소는 YHP4194A로 측정하였다. 등가요소 중에 내부마찰과 같은 소성 변형분은 등가저항 R 에, 압축률 k 는 등가용량 C_m 에, 질량성분 m 는 등가인덕턴스 L 에 해당된다. 흡진성이 낮은 $0.2\mu\text{m}$ 시료는 등가저항이 0에 가깝고, 흡진성이 높은 $1.2\mu\text{m}$ 와 $2.0\mu\text{m}$ 시료는 등가저항이 $140M\Omega$ 에 달했다. 흡진률이 큰 시료에서 많은 내부마찰이 관측되어지므로 진동에너지가 내부마찰에 의해 열로 바뀌어 외부로 소실되는 것으로 추측된다.

Table 2. The equivalent factor of BaTiO_3 ceramics prepared from fibers with different diameter

시료	$0.2\mu\text{m}$	$1.2\mu\text{m}$	$2.0\mu\text{m}$
흡진성	낮음	높음	높음
등가저항($M\Omega$)	0	143	146
등가용량(C_m (fF))	0.07	172	80
등가인덕턴스(L (MH))	92.2	0.056	1.18
병렬전기용량(C_e (pF))	20	23	12



4. 결 론

섬유상 분말로 제조된 BaTiO_3 세라믹에 대해서 흡진 특성과 미세구조와의 상관을 조사했다. 섬유상 분말로 제조된 BaTiO_3 는 가해진 진동에너지를 내부마찰이란 기계적 저항에 의해 열로 바꾸어 소비한다. 또 이 BaTiO_3 세라믹은 압전 효과를 가지고 있으므로 기계적 저항은 등가회로측정에 의해 측정될 수 있었으며 흡진이 내부마찰에 의해 일어났음을 확인할 수 있었다. 흡진률은 1kHz의 기계적 진동을 가해 세라믹 통과 후의 감쇄분을 측정하였다. 섬유상 분말의 직경을 바꾸어 실험한 결과 다음과 같은 결론

을 얻었다.

(1) 섬유상 분말의 직경이 크면 소결체는 입경이 작아졌다. $0.2\mu\text{m}$ 에서는 거의 섬유가 남아 있지 않았으나 $1.2\mu\text{m}$ 와 $2.0\mu\text{m}$ 는 섬유가 조금 남아 있었다.

(2) 흡진 특성은 내부마찰 효과에 의해 생긴 것으로 추측되며 사용된 섬유의 직경이 클수록 증가하여 초기 23%의 흡진률을 얻었다.

(3) 물리적 화학적으로 안정한 BaTiO_3 을 진동 흡수용으로 사용할 수 있는 것이 확인되었다.

參 考 文 獻

1. 内野研二·石井孝明 日本セラミックス協會 學術論文誌 96 [8] 863-867(1988)
2. 鈴木洋二·内野研二·合田 憲·住田雅夫·R.E.ニューナム·A.R.라마찬드란 日本セラミックス協會學術論文誌 99 [11] 1135-1137(1991)
3. M. Sumita, H. Gohda, S. Asai, K. Miyasaka, A. Furuta, Y. Suzuki and K. Uchino, Makromol Chem., Rapid Commun., 12, 657 (1991)
4. 清水紀夫, 化學工業 [7] 752-756 (1980)
5. 清水紀夫·柳田博明·堀 正芳·橋本甲四郎·西川泰男 窯業協會紙 87 [11] 565-571 (1979)
6. 吉村昌弘·久保寺紀之·野間龍男·宗宮重行 日本セラミックス協會學術論文誌 97 [1] 16-21 (1989)
7. 竹内信行·田中英充·若松益·坂部行雄·脇農喜久男 日本セラミックス協會學術論文誌 98 [8] 836-839 (1990)
8. 近藤秀信·田中順三·羽田 啓·白崎信一 日本セラミックス協會學術論文誌 97 [10] 1245-1249 (1989)
9. 大西一正·内野研二 日本セラミックス協會 學術論文誌 97 [4] 473-477 (1989)
10. 坂口·村山·若井 窯業協會紙 95 [12] 1219-1222 (1987)
11. D. R. Mosher, R. Raj, R. Kossowsky, J. Mat. Sci., 11 49-53 (1976)