The Journal of Natural Science,
Pai Chai University, Korea
Volume 8: 61~69, 1995

$BaTiO_3$ 분말합성조건 및 $CeAlO_3$-$BaTiO_3$계 유전체의 기초적 연구

임대영, 김종옥, 이채현, 박원규
배재대학교 자연과학대학 무기재료공학과

Preparation of $BaTiO_3$ powder in solid reaction and basic study on dielectrics of $CeAlO_3$-$BaTiO_3$ system.

Dae-Young Lim, Jong-Ock Kim, Chae-Hyun Lee, Won-Kyu Park
Dept. of Inorganic Materials Eng. PaiChai University, Taejon, Korea.

$BaTiO_3$는 일반적으로 $BaCO_3$와 TiO_2의 고상반응으로 얻어지는데 BaO의 활성이 높고 이차상이 생성되므로 순수하게 합성하기가 어렵다. 순수한 $BaTiO_3$를 얻기 위해서 공침법, 가수분해법등이 연구되고 있으나 출발 원료가 비싸고 제조 공정상 문제로 고상반응으로 합성한 것과 별차이가 없다. 그래서 고상반응의 공정을 개선하는 연구가 다시 진행되고 있으며 본 연구에서도 $BaTiO_3$를 고상반응으로 합성할 때 물성에 좋지 않은 영향을 주는 이차상인 Ba_2TiO_4의 생성기구를 밝히고, 그것을 조절하려 했다. $BaTiO_3$의 이론조성중 Ba가 과잉인 영역에서는 Ba_2TiO_4가 TiO_2가 과잉인 영역에서는 $BaTi_2O_5$와 $BaTi_3O_7$이 소지의 팽창에 원인이 되었다. 환원에서 소결되는 $CeAlO_3$와 $BaTiO_3$계의 유전체는 공기중에서 $CeAlO_3$가 분해되고 이때 생성되는 CeO_2가 $BaTiO_3$의 전기적 물성에 큰 영향을 주었다.

It is hard to synthesize pure $BaTiO_3$ from $BaCO_3$ and TiO_2 in solid reaction for the activity of BaO and secondary phase. For this reason, the wet chemical techniques have been studied. Starting material which was used in these methods were expensive and the properties of powder which was synthesized in same methods were not better than those in solid reaction because the fabrication processing had not been defined. So, some process have been studying again to improve solid reaction method. This study which was one of those was to defin the forming mechanism of Ba_2TiO_4 and to controll some condition of Ba_2TiO_4. The synthesis temperature of $BaTiO_3$ in solid reaction was near 1120℃. The quantity and forming temperature of Ba_2TiO_4 could be controlled by atmosphere heat treatment. Ba_2TiO_4 was related to expansion in Ba-rich region of $BaTiO_3$. $BaTi_2O_5$ and $BaTi_3O_7$ was reason to expand in Ti-rich region. The dielectrics of $CeAlO_3$ which was synthesized and sintered in reduction atmosphere and $BaTiO_3$ system were affected by CeO_2 which was formed for the decomposition of $CeAlO_3$ heat treatment in air.

Key words : $BaTio_3$, powder, Solid peaction, Secondary phase control, $CeAlO_3$ dielectrics, $CeAlO_3$-$BaTiO_3$ system

I. 서 론

$BaTiO_3$는 1940년경 미국, 일본, 소련등에 의해 그 유전특성이 주목되어 강유전체로 확립되었다. $BaTiO_3$ 특성은 높은 유전율을 갖고, 물과 열에도 안전하기 때문에 유전체 재료나 압전체 재료로 널리 사용되고 있다.[1)]

합성반응의 일반식은 $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow$

$BaTiO_3$ + CO_2의 간단한 식이지만 실제에 있어서는 BaO의 활성이 높아 불순물이 혼입되기 쉽고 반응도중 이차상이 생성되기 때문에 합성하는데 어려움이 있다. 이것을 개선하기 위해서 액체로부터 분말을 합성하는 공침법, 알콕사이드법, 수열합성법이 많이 진행되었으나[2~4] 출발원료 단가가 너무 비싸고 제조공정이 확립되지 않아서 소성후의 제반물성이 비교적 싼값에 제조되는 고상반응법으로 합성하는 것과 비교하여 큰 차이가 없이 나타나므로 다시 산화물 고상반응법이 대두되고 있다. 즉 출발 물질의 입도, 입도분포, 형상, 결정상 및 함유하고 있는 불순물의 영향과 하소조건과 분쇄방법 그리고 소성분위기등의 제조공정이 다시 중요시 되고 있다.

또한 국내에서 생산되는 $BaTiO_3$의 제품은 전량 수입한 $BaTiO_3$ 분말로 제조한 것이므로 수입된 $BaTiO_3$에 여러가지 첨가물을 넣어 전기적인 특성을 개선시키는데는 한계가 있어 국내에서의 합성이 중요하게 대두된다. 물론 $BaTiO_3$를 국내에서 생산되는 원료로 합성할 수 있으면 가장 이상적이겠지만 국내의 무기화학공업이 순도 높은 원료를 제조할 수 없기 때문에 출발원료인 시약은 수입에 의존하더라도 고품위의 $BaTiO_3$의 분말은 국내에서 합성하여 실험원료로서 안정하게 공급할 수 있는 조건을 제시하며, 그 합성된 원료를 출발물질로 하여 $A^{3+}B^{3+}O_3$로 표시되고 환원분위기에서 합성되는 $CeAlO_3$와 $BaTiO_3$계의 강유전체 제조에 관한 연구를 하고자 기초적 실험으로서 Al_2O_3 및 CeO_2의 첨가 영향을 조사하였다.

Ⅱ. 실험방법

1. 출발원료

$BaTiO_3$의 기본조성인 BaO, TiO_2에서 BaO 성분의 원료로서 특급 $BaCO_3$ 시약과 TiO_2 성분의 원료로서 특급시약을 사용하였다.

$BaCO_3$의 입자는 비교적 커서 2~5㎛이였고 참밀도가 4.3g/㎤이었으며 TiO_2의 입자는 0.3~1㎛로 상대적으로 작고 참밀도는 4.1g/㎤이였다. 또한 상기원료의 X-ray 분석결과 $BaCO_3$는 저온형의 monoclinic type인 γ-$BaCO_3$이였고, TiO_2는 가열도중 이차상등 복잡한 고상반응이 예상되므로 온도에 안정한 rutile type을 사용하였다.

2. 시편제조

원료는 각각 실험조건에 맞는 mole비로 10^{-4}gr까지 화학천칭으로 칭량하여 혼합하였다. 원료들이 충분히 혼합될 수 있도록 plastic ball mill에서 iso-propyl alcohol을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 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 혼합하였다.

성형은 일반 press에서 300kgf/㎠의 압력으로 예비 성형한 후 재차 isostatic press에서 1000kgf/㎠ 성형으로 본 성형을 하였다.

실험 조건에 맞도록 2 종류의 시편을 성형하였다. 물리적 성질 측정용과 열팽창 측정용 시편으로는 0.5×0.5×4cm의 bar 형태로 하였고, 분위기 소성 실험용은 분위기로의 구조상 1.0ϕ×0.5cm의 disc 형태로 하였다.

3. 소성실험

공기중 소성 실험 및 분위기 소성 실험은 공기, 진공, CO_2 분위기에서 하였다.

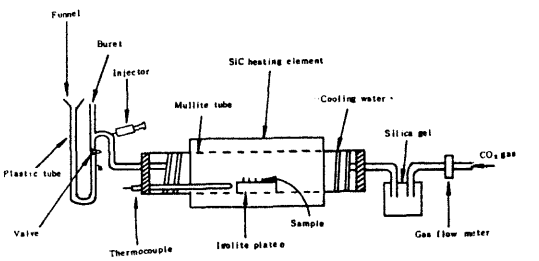
공기중 실험은 SiC 발열체의 전기로를 사용하여 각각 소정의 온도까지 일정한 승온 속도 200℃/hr로 가열하고 유지시간을 변화시킨후 냉각하였다.

진공 분위기 및 CO_2 분위기 소성은 자체 제작한 소성로에서 실험을 행하였다.

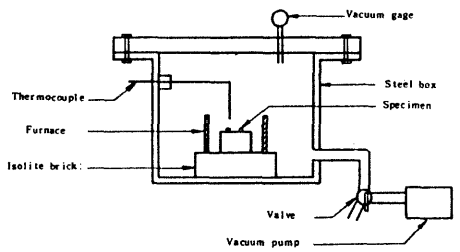
진공 분위기는 소성도중 시료의 CO_2 발생을 고려하여 10^{-2} Torr의 진공도에서 행하였고 외부를 steel box로 하여 설계하였다.

또한 CO_2 분위기는 내부압력이 1atm이 되도록 조절하였다.

이때 로내의 잔류공기를 완전히 제거하기 위해서 실험을 시작하기 전에 30분간 CO_2를 일정속도로 흘려보냈다. Fig. 1에 본 실험에 사용한 자체 제작한 진공로와 CO_2 분위기로의 개략도를 나타내었다.



(A)



(B)

Fig. 1 Schematic diagram of the atmosphere furnace(A) and the vacuum furnace(B).

4. 물성측정

열간 팽창 수축은 자체 제작된 무하중형 열팽창계에서 측정하였다.

시료의 지지관과 압봉의 재질은 알루미나이고 열팽창 수축의 크기는 직선용 차동 트랜스에 의해서 검출되고 증폭하여 기록계로 온도와 함께 자동기록 시킨다.

시편의 부피와 비중측정은 시편이 다공성을 띠고 있기 때문에 물에 부유시키거나 물을 포화시키는 방법을 사용할 경우 큰 오차를 수반하기 때문에 Fig. 2와 같이 수은 담근법을 사용하였다. 그것의 이론과 측정방법은 다음과 같다.

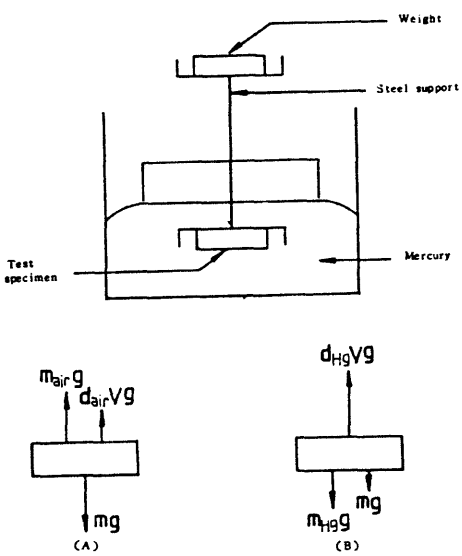


Fig. 2 Measurement of volume and density of specimen used mercury and equilibrium of force on sample in air(A), Hg(B).

공기중에서와 수은중에서 시료에 작용하는 힘은 그림과 같고 힘의 평형에서 다음과 같은 식을 구할 수 있다.

$$d_{air}\ V\ g + m_{air}\ g - m\ g = 0 \quad \cdots\cdots ①$$
$$d_{Hg}\ V\ g - m\ g - m_{Hg}\ g = 0 \quad \cdots\cdots ②$$

여기서 m : 시료의 질량
m_{air} : 공기중에서 시료를 천칭에 올려 놓았을때의 분동의 질량
m_{Hg} : 시료를 Hg중에 담그었을때의 분동의 질량
V : 시료의 겉보기 체적
d_{air} : 공기의 밀도
d_{Hg} : 수은의 밀도
g : 중력가속도

②식에서 ①식을 빼면

$$(d_{Hg} - d_{air})\ V\ g - (m_{air} + m_{Hg})\ g = 0$$

$$\therefore\ V = \frac{m_{air} + m_{Hg}}{d_{Hg} - d_{air}} \quad \cdots\cdots ③$$

①식을 V g로 나누면

$$d_{air} + \frac{m_{air}}{V} - \frac{m}{V} = 0 \quad \cdots\cdots ④$$

$$\therefore\ \frac{m}{V} = \frac{m_{air}}{V} + d_{air}$$

④식의 V에 ③식을 대입하면

$$\frac{m}{V} = \frac{m_{air}(d_{Hg} - d_{air})}{m_{air} + m_{Hg}} + d_{air}$$

$\frac{m}{V}$ 은 d_{sample}이기 때문에

$$\therefore\ d_{sample} = \frac{m_{air}(d_{Hg} - d_{air})}{m_{air} + m_{Hg}} + d_{air}$$에서

구할 수 있다.

시편의 결정상 및 미세구조관찰은 X-ray와 SEM을 사용하였고 이때 회절강도에 사용한 X-ray peak는 $BaCO_3$ (002), TiO_2 (101), $BaTiO_3$ (111) 및 Ba_2TiO_4 (d=3.04)이였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 공기 및 각종 분위기에서 $BaTiO_3$ 합성

Fig. 3은 $BaCO_3$와 TiO_2 그리고 두 원료의 등 mole비 혼합물의 T.G.A. 결과이다.

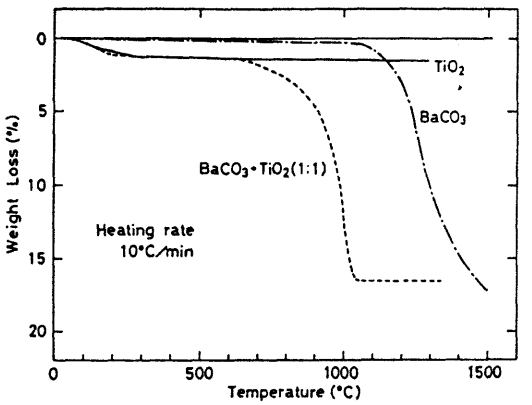


Fig. 3 Results of T.G. of $BaCO_3$, TiO_2 and the equimolecular mixture of $BaCO_3$ and TiO_2.

$BaCO_3$와 TiO_2의 등 mole비 혼합물은 $BaCO_3$ 분해온도보다 낮은 온도인 600℃ 부근에서 감량이 시작하여 900℃ 부근에서 급격한 감량을 보이며 1050℃에서 감량이 정지된다.

$BaCO_3$와 TiO_2의 혼합물로부터 $BaTiO_3$를 합성하는 것은 기상성분이 관여하는 고체반응으로 TiO_2가 공존하면 $BaCO_3$ 단미의 분해시작 온도인 900℃보다 낮은온도에서 CO_2가 발생되고 $BaTiO_3$등이 생성된다.

그 이유에 관하여 고찰하면 이때 가능성이 있는 화학반응은 다음과 같이 생각될 수 있다.

$BaCO_3+(TiO_2) \rightarrow BaO+CO_2$ (1atm)$+(TiO_2)$ ..①

$BaO + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3$ .....②

$BaCO_3+TiO_2 \rightarrow BaTiO_3+CO_2$ (1atm) .....③

반응 ① 및 ③의 각각의 반응계와 생성계의 표준자유생성에너지를 온도의 함수로 구하였다.

여기에서 P_{CO2} = 1 atm으로 반응 ①과 반응 ③에 있어서 평형이 성립하는 온도는 반응계와 2개의 생성계의 표준자유생성에너지 곡선의 교점인 약 1430℃ 및 420℃이였다.

따라서 $BaCO_3$ + TiO_2의 혼합물을 가열하면 약 420℃에서 1 atm의 평형 탄산가스압이 형성되는 동시에 $BaTiO_3$가 생성되고, 반응 ③에서 표시한 것처럼 반응계와 생성계 사이에 평형이 성립하게 된다.

지금 탄산 가스압이 항상 1 기압이 되게 한 분위기중에서 $BaCO_3$ + TiO_2 혼합물을 가열하여 약 420℃ 이상이 되면 계에서 CO_2가 나가야 하기 때문에 위의 평형이 붕괴되고 $BaTiO_3$가 된다.

반응 ①은 $BaCO_3$만을 가열했을때 혹은 혼합물을 가열하여도 TiO_2가 불활성이고 $BaCO_3$의 분해에 관여하지 않는다고 가정할때 대응한다. TiO_2와 공존할때에 $BaCO_3$의 분해온도가 이처럼 낮게 되는 것은 명확하게 $BaTiO_3$ 생성에 의한다.

다시말해서 $BaTiO_3$ + CO_2 (1atm)의 표준자유생성에너지는 BaO + CO_2 (1atm)의 그것보다 작기 때문이다.

열역학적 계산에 의하면 공기중(P_{CO2} = 3×10^{-4} atm)에서 $BaCO_3$ + TiO_2가 $BaTiO_3$ + CO_2와 평형이 되는 온도는 약 200℃이다.

그러나 실제로 분해현상은 700℃ 부근에서 시작되는데 이처럼 격자이동이 원활하게 일어나지 않는 낮은 온도 범위내에서는 열역학적으로 가능하여도 그 반응은 사실상 일어나지 않게 된다.

Fig. 4은 시편을 공기중에서 매분 10℃의 승온속도로 가열할때 연속적으로 일어나는 고상반응 즉 상과의 관계를 나타냈다.

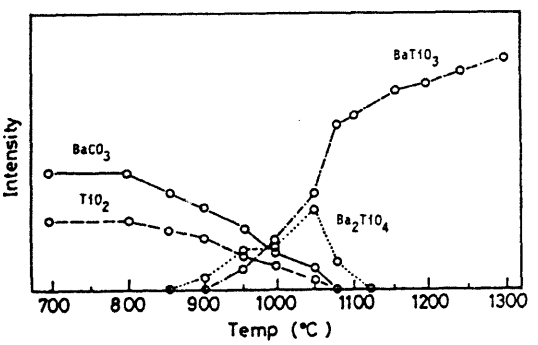


Fig. 4 X-ray relative intensity of equimolecular mixture of $BaCO_3$ and TiO_2 at various temperatures.

$BaCO_3$와 TiO_2 peak는 800℃에서 서서히 감소하기 시작하여 1075℃에서 사라진다.

$BaCO_3$ + TiO_2 → $BaTiO_3$ + CO_2의 반응으로 생성되는 $BaTiO_3$는 900℃부터 생성하기 시작하여 1050℃에서 급격히 생성되고 그 이상의 온도에서는 서서히 증가하고 있다.

이차상인 Ba_2TiO_4는 $BaTiO_3$ + $BaCO_3$ → Ba_2TiO_4 + CO_2, 또는 $2BaCO_3$ + TiO_2 → Ba_2TiO_4 + $2CO_2$의 반응으로 생성이 가능한데 이상은 850℃에서 생성이 시작하여 1050℃에서 최

대로 생성되고 그 이상의 온도에서는 $BaCO_3$가 사라지면서 서서히 감소한다.

Ba_2TiO_4의 생성은 $BaCO_3$가 존재할 경우 계속 증가하다가 $BaCO_3$가 사라지면서 Ba_2TiO_4는 소멸하기 시작하고 $BaTiO_3$ 생성은 급격히 증가하므로 이때 관련된 반응식은 $BaTiO_3 + BaCO_3 \rightarrow Ba_2TiO_4 + CO_2$, $2BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow Ba_2TiO_4 + 2CO_2$ 및 $Ba_2TiO_4 + TiO_2 \rightarrow 2BaTiO_3$라고 생각된다.

한편 $BaCO_3$와 TiO_2의 molar volume은 각각 4.45 및 1.87이며 반응으로 생성되는 $BaTiO_3$는 3.87, Ba_2TiO_4는 7.48로 $BaTiO_3$의 약 두배가 된다.

특히 Ba_2TiO_4의 생성은 급격한 molar volume의 팽창으로 소지가 팽창되어 소성시 치밀한 소결체를 얻지 못하고, 유전적인 물성에도 지극히 좋지 않은 원인이 된다.[5]

그러므로 $BaTiO_3$를 합성할때에는 이차상인 Ba_2TiO_4가 소멸되고 $BaTiO_3$의 분말의 소결능을 고려하여 결정하여야 한다.

상기의 조건에서는 Ba_2TiO_4가 소멸되는 1120℃가 적당하다.

Fig. 5에 소성분위기를 바꾸어 소성했을 경우의 시편의 결정상의 변화를 상대강도로 표시했다.

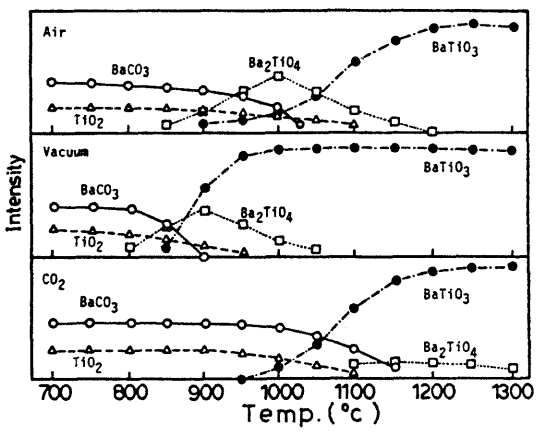


Fig. 5 X-ray relative intensity of each specimen fired at various temperatures for 2h in each atmosphere.

700℃~1300℃까지 100℃ 간격으로 각각 온도를 최고 온도로 하여 2시간 유지시킨후 자연냉각시켜 측정하였다.

공기중에서 열처리 한 경우에는 $BaCO_3$가 1000℃ 부근에서 소멸하지만 TiO_2는 1100℃ 이상까지 잔존한다.

$BaTiO_3$ 900℃ 이전에서 생성을 시작하여 1000℃에서 생성량이 증가하고 있다.

중간 생성물인 Ba_2TiO_4는 800℃ 부근에서 생성을 시작하고, 1000℃에서 최대로 생성한 후 $BaCO_3$가 사라지면서 감소한다.

진공분위기에서 열처리한 경우의 결정상의 변화는 전반적으로 공기중에서 소성시켰을때의 결정상 변화와 같은 경향으로 나타낸다.

고상반응이 빨리 진행되어 $BaCO_3$는 900℃, TiO_2는 1000℃ 부근에서 소멸하고 $BaTiO_3$는 급격히 증가하고 있다.

Ba_2TiO_4는 800℃ 보다 낮은 온도에서 생성되어 900℃에서 최대로 생성한 후 $BaCO_3$가 사라지면서 감소한다.

CO_2 분위기에서 열처리 한 경우 $BaCO_3$가 1200℃까지 잔존하고 $BaTiO_3$의 생성온도도 높게 되며, 1000℃ 부근에서의 생성량은 적다.

또한 Ba_2TiO_4의 생성도 크게 억제 받으며 생성량도 크게 줄어든다.

소지의 치밀도나 전기적인 물성에 영향을 주는 Ba_2TiO_4는 $BaCO_3$가 거의 소멸하고, $BaTiO_3$ 생성이 급증하기 시작할때 최대로 생성된다.

Ba_2TiO_4의 생성식은 $2BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow Ba_2TiO_4 + 2CO_2$ …①과 일단 생성된 $BaTiO_3$에 $BaCO_3$가 반응하여 생성되는 식 즉 $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ …②, $BaTiO_3 + BaCO_3 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ …③의 두가지 가능성이 있다.[6]

①, ②, ③식 각각에 대하여 CO_2 가스 평형압과 온도의 관계를 Fig. 6에 표시하였다.

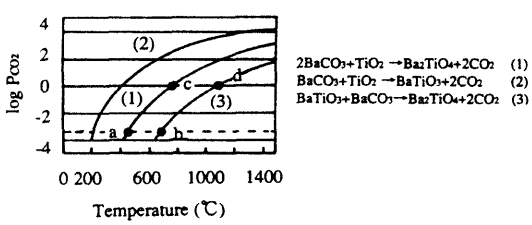


Fig. 6 Calculated CO_2 pressure as a function of temperature for the indicated reactions.

①식에 의해 Ba_2TiO_4가 생성되는 것이라면 1

atm의 CO_2 가스 중에서는 750℃(c점)까지 Ba_2TiO_4의 생성이 억제되고, 공기중(CO_2 분압 : 3×10^{-4} atm)에서는 460℃ (a점)까지 그 생성이 억제된다.

또한 ③식에 의해 Ba_2TiO_4가 생성되는 것이라면 1 atm의 CO_2 가스 중에서는 1060℃(d점)까지, 공기중에서는 600℃(b점)까지 그 생성이 억제된다.

본 실험에서는 1 atm의 CO_2 가스 중에서는 1100℃까지 Ba_2TiO_4의 생성은 ②식과 ③식의 과정을 겪어 생성된다고 생각된다.

본 실험에서는 진공중과 공기중에서 Ba_2TiO_4의 생성이 먼저 일어나지만 고상반응이 지연되는 CO_2 분위기의 결과를 살펴보면 $BaTiO_3$가 생성되고 그후 Ba_2TiO_4가 생성된다.

이것은 반응계면에 박막으로 생성된 $BaTiO_3$와 $BaCO_3$ 반응이 공기중과 진공중에서 상당히 빨리 진행되어 X-ray 분석시 $BaTiO_3$가 처음으로 생성되는 상으로 발견하기는 어렵고, 반응 초기에 Ba_2TiO_4가 상당량 생성되는 것처럼 보이게 된다.

그러나 CO_2중에서는 $BaTiO_3$와 $BaCO_3$의 반응이 지연되어 생성된 $BaTiO_3$가 존재하다가 Ba_2TiO_4가 생성된다고 생각된다.

이것은 Kubo 등이 발표한 논문과 잘 일치하고 있다.[7~8]

2. $BaTiO_3$ 이론조성중 과잉 $BaCO_3$와 TiO_2의 영향

$BaTiO_3$의 이론조성인 $BaCO_3$와 TiO_2 mole비 1:1에서 각각 0.1 mole씩 증감시켜 BT-3부터 BT-7까지 변화시켰다.

즉 BT-3는 $BaCO_3$와 TiO_2의 mole비가 0.7:0.3이고 BT-7은 그 비가 0.3:0.7이다.

$BaCO_3$와 TiO_2의 mole비 변화에 따라 팽창수축이 일어난다.

팽창이 일어나는 조성인 BT-4, BT-5, BT-6 등은 팽창에 관여된 고상반응이 원인이 되므로 열팽창계를 이용하여 시료의 온도를 상승시키며 고상반응이 관계된 팽창의 정도를 측정하였고 Fig. 7에 나타내었다.

$BaCO_3$와 TiO_2 단미의 전반적인 경향은 온도가 상승됨에 따라 수축을 나타내고 있다.

BT-4, BT-6는 BT-5보다 900℃까지 큰 팽창을 나타내며 1000℃부터는 팽창이 감소하나 BT-5는 1100℃까지 팽창하며 최대 선팽창율도 BT-4, BT-6보다 크게 나타난다.

BT-6와 BT-4의 결정상의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 900℃에서 이차상인 Ba_2TiO_4가 생성되며 1100℃에서도 Ba_2TiO_4 생성반응이 계속 진행된다.

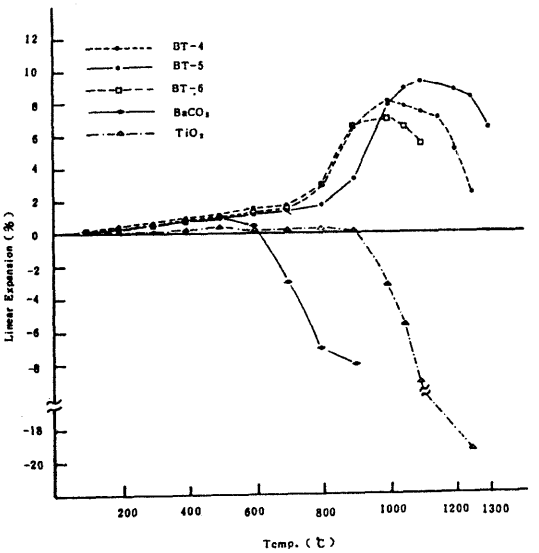
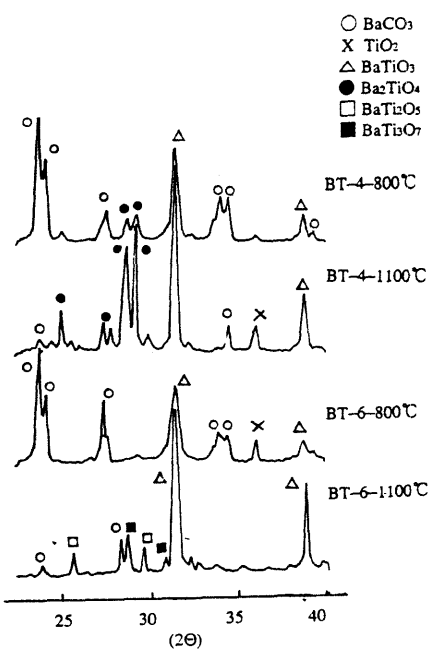


Fig. 7 Linear expansion of raw material, BT-4, BT-5 and BT-6.



○:$BaCO_3$, X:TiO_2, △:$BaTiO_3$, ●:Ba_2TiO_4, □:$BaTi_2O_5$, ■:$BaTi_3O_7$

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of BT-4 and BT-6 fired at various temperatures for 2hr.

BT-4의 경우 과량의 $BaCO_3$는 주로 Ba_2TiO_4의 생성에 관여하기 때문에 소지를 팽창시키며 기공을 생성시키나 BT-3의 경우와 달리 Ba_2TiO_4를 생성시킨후 여분의 $BaCO_3$가 적기 때문에 $BaCO_3$의 활성에 의한 수축현상이 적어 이로 인해 균열이 발생되지 않고 전체적으로 팽창으로 나타난다.

BT-6의 경우는 900℃에서 molar volume이 큰 $BaTi_2O_5$와 $BaTi_3O_7$이 생성되고 1100℃에서도 그 반응이 계속 진행하고 있는 것을 알 수 있다. 그러므로 900℃에서 팽창을 나타내는 것은 이차상인 $BaTi_2O_5$와 $BaTi_3O_7$의 생성이 원인이 된다고 생각된다.

BT-7의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다.

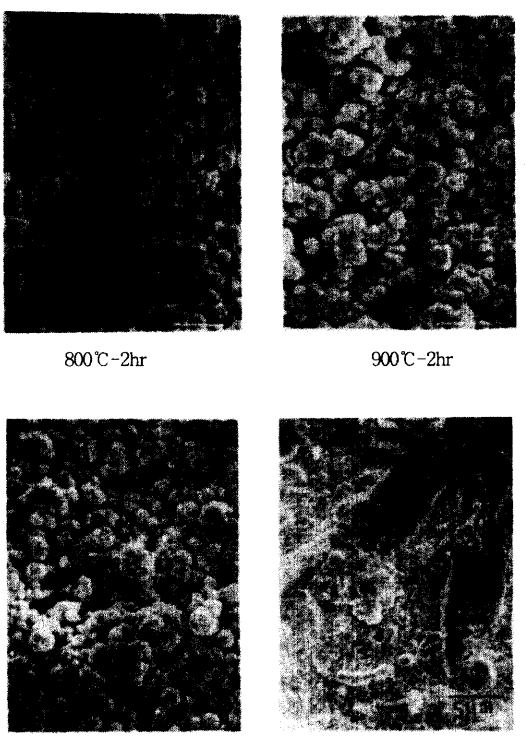


Fig. 9 Microstructure of BT-6 specimens fired at various temperatures for 2hr.

900℃에서는 $BaTi_2O_5$와 $BaTi_3O_7$이 생성하여 기공이 존재하나 1100℃에서도 팽창의 원인이 되는 두상이 생성되어 존재하나 기공이 없어지고 비교적 치밀한 조직이 되는 것은 $BaTiO_3$의 소결시 TiO_2는 소결 촉진제로 사용되기 때문이며 이 이유로 더 높은 열처리 온도인 1200℃에서는 과잉의 TiO_2가 소결을 촉진하기 때문에 치밀한 조직이 된다고 생각된다.

TiO_2가 과잉 첨가된 BT-6가 $BaCO_3$가 과잉 첨가된 BT-4보다 소결 촉진제 역할이 더욱 효과적으로 나타나게 되어 팽창은 적게 수축은 크게 나타난다고 생각된다.

3. 반응 model 및 확산 실험

$BaCO_3$와 TiO_2가 반응할 경우 입자가 큰 $BaCO_3$ 주변에 TiO_2가 둘러싸여 확산에 의해 반응층을 형성하고 팽창도 일어날 것으로 예상되어 $BaCO_3$ 성형체가 mould의 중앙에 위치하도록 하고 주변에 TiO_2 분말을 넣어 1000kgf/㎠의 성형압에서 동시에 성형하였다.

성형된 시편은 Fig. 10과 같이 예상되는 반응 model과 같은 형태로 하였다.

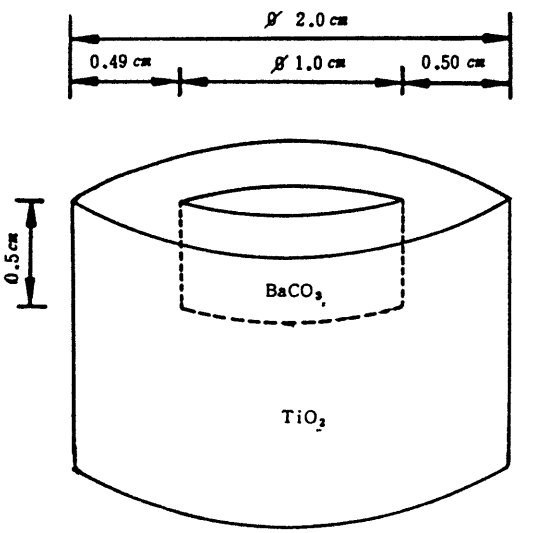


Fig. 10 Schematic diagram of specimen for expansion model.

시편은 백금 판위에서 900℃에서 2시간 소성하여 시편의 팽창유무와 반응층 생성유무를 확인하였다.

소성후에 시편은 Fig. 11과 같이 변화되었다. 시편의 수축현상에 차이가 있어 $BaCO_3$와의 반응과 관계가 있는 상단영역은 수축이 적게 나타나고 $BaCO_3$와의 반응과 관계 없는 하단영역은 수축이 크게 진행되었다.

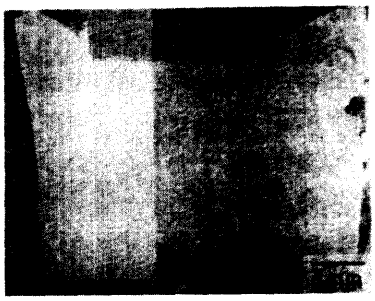


Fig. 11 Phenomena of expansion and shrinkage of model fired at 900℃ for 2hr.

또한 $BaCO_3$가 차지했던 영역은 10㎜에서 10.4㎜로 팽창하였고 TiO_2자체는 50.0㎜에서 47.7㎜로 수축하였으며, $BaCO_3$와 접촉되어 있는 TiO_2 부분은 반응층이 생성되었다.

이 반응층은 $BaCO_3$와 TiO_2의 고상반응으로 형성되었으며 팽창에 관계가 있음을 알 수 있다.

반응층은 두 시편의 처음 경계에서 Ba^{+2} 확산으로 TiO_2 내부에 형성되고 EDS로 성분분석을 하면 $BaCO_3$의 Ba peak보다는 작으며 반응층 중간부분에 더욱 작게 나타나고 있으며, 반응층과 TiO_2 경계 부분에서 다시 Ba peak가 높게 나타나고 있어 두개의 반응층이 존재하고 있음을 보여주고 있다.

즉 TiO_2에 Ba^{+2}의 일방적인 확산에 의해 $BaTiO_3$가 먼저 생성되고 $BaTiO_3$에 다시 Ba^{+2}이 확산되어 Ba_2TiO_4가 생성되어 두개의 반응층이 존재하며 $BaTiO_3 + BaO \rightarrow Ba_2TiO_4$의 반응에서 소지가 팽창되리라 생각된다.

이와 같은 기구로 $BaCO_3$가 과잉일때는 Ba_2TiO_4가 생성되고 TiO_2가 과잉인 경우에는 $BaTi_2O_5$와 $BaTi_3O_7$이 생성되어 팽창에 관여하리라 생각된다.

4. $BaTiO_3$ - $CeAlO_3$계 강유전체

$A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$로 표시되는 강유전체 페롭스카이트 소지는 많은 연구가 진행되었고 $A^{2+}(B'\ B'')O_3$의 B site 치환에 관한 연구도 많은 진척을 보았으나 A와 B의 6가를 $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$로 하는 강유전체 연구는 거의 없는 실정이다.

$A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$의 형태로 페롭스카이트 구조를 갖는 것은 $CeAlO_3$가 있다.

$CeAlO_3$는 CeO_2, Al_2O_3를 환원 분위기에서 Ce^{4+}를 Ce^{3+}로 환원시켜 합성하며 특히 환원분위기를 사용하기 때문에 금속전극의 산화를 방지할 수 있는 것으로 새롭게 주목받고 있는 재료이다.[9~10]

$CeAlO_3$와 $BaTiO_3$를 혼합해서 공기중에서 소성하면 $CeAlO_3$ 일부가 공기중에서 분해하여 $BaTiO_3$에 CeO_2와 Al_2O_3를 첨가하는 효과를 내어 $BaTiO_3$의 물성이 변화한다.

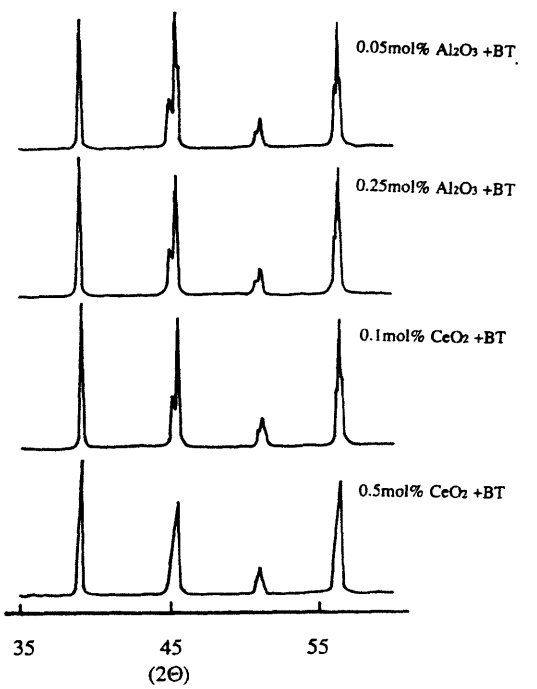


Fig. 12 Change of X-ray diffraction patterns of $BaTiO_3$ added Al_2O_3 fired at 1400℃ for 2hr and added CeO_2 fired at 1500℃ for 2hr.

본 논문에서는 $BaTiO_3$ - $CeAlO_3$계의 기초실험으로 $BaTiO_3$에 $CeAlO_3$가 일부 분해시 CeO_2와 Al_2O_3가 첨가 될때의 결정상을 조사하였다.

Fig. 12와 같이 Al_2O_3는 전혀 고용되지 않으나

CeO_2는 일부 고용되어 $BaTiO_3$의 Tetragonality를 줄게 하며 curie point의 이동등 물성을 변화시킨다.

$BaTiO_3$ - $CeAlO_3$계 강유전체 소지에 관한 연구는 차후에 자세히 보고하기로 하겠다.

Ⅳ. 결 론

본 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $BaCO_3$ - TiO_2의 고상반응시 이차상 Ba_2TiO_4 생성의 조절이 중요하다. 공기중에서 1120℃에서 열처리하는 것이 좋았다.
2. 분위기 열처리는 Ba_2TiO_4의 생성온도와 생성량을 조절할 수 있었다.
3. 반응도중에 팽창에 관여하는 상은 이차상으로 $BaCO_3$가 과량인 경우에는 Ba_2TiO_4, TiO_2가 과량인 경우에는 $BaTi_2O_5$와 $BaTi_3O_7$이였다.
4. $CeAlO_3$와 $BaTiO_3$ 반응시 분해되어 생성되는 Ce의 영향이 중요하다.

감사의 글

본 실험의 일부는 산학협동재단 92년도 학술연구비와 교내연구비 지원을 받아 수행한 것으로 이에 감사를 표한다.

참고문헌

1. Kiyoshi Okazaki, Ceramic engineering for dielectrics, 3rd. kakugen sya (1982).
2. K.S. Mazdiyasni, R.T. Dolloff, J.S. Smith, "Preparation of high purity submicron barium titanate powders" J.Am. Ceram. Soc. 52(10) 523-526 (1969).
3. R. Vivekanandan, T.R.N. Kutty, "Hydrothermal preparation of Ba(Ti, Zr)O_3 fine powders" Mat. Res. Bull. 22 99-108 (1986).
4. T. YoKo, K. Kamiya, "Preparation of multiple oxide $BaTiO_3$ fibres by the sol-gel method" J. Mat. Sci. 25 3922-3929 (1990).
5. E.S. Lee and D.Y. Lim, "Volume expansion and crystal phase in solid-solid reaction of $BaTiO_3$" J. Korean. Ceram. Soc. 24(1) 41-46 (1987)
6. E.S. Lee and D.Y. Lim, "A study on atmosphere sintering to affect the abnormal expansion in solid-solid reaction of $BaTiO_3$" J. Korean. Ceram. Soc. 23(4) 41-46 (1986).
7. 久保米軍 - 郎, 加藤誠軌, "酸化 チタンと 炭酸 バリウムとの 固相反應" 工業化學雜誌, 70(6) 847-853 (1967).
8. A. Beauger, J.E. Mutin, "Synthesis reaction of meta-titanate $BaTiO_3$" J. Mat. Sci. 18, 3041-3046 (1983).
9. Y.S. Kim, "Crystallographic study of cerium aluminate ($CeAlO_3$)" Acta, Cryst. B 24, 295-296 (1968)
10. M. TanaKa, T. Shishido, H. Horiuchi, N. Toyota. J.Alloy and comp. 192, 87-89 (1993)