

Ba₂Ti₉O₂₀ 요입체의 하소공정중 이상팽창 거동

심재홍 · 김정주 · 김남경 · 조상희

경북대 무기재료 공학과
(1999년 8월 26일 접수)

Behaviors of Abnormal Expansion in Ba₂Ti₉O₂₀ Ceramics during Calcination Process

Je-Hong Sung, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 26, 1999)

초 록

Ba₂Ti₉O₂₀ 요입체의 하소공정중에 나타나는 이상팽창과 소결 거동을 사용한 출발분체를 변수로 조사하였다. 원료분체로 BaCO₃와 TiO₂를 사용한 경우 950°C~1150°C에서 상대적으로 몰 부피가 큰 BaTi₄O₉상의 급격한 형성과 동시에 이상팽창 현상이 유발되었다. 반면 BaTiO₃와 TiO₂를 출발원료로 사용한 경우에는 BaTi₄O₉상의 형성이 상대적으로 억제되었고 이상팽창 또한 유발되지 않았다. 특히 BaTiO₃와 TiO₂를 하소한 분체로 소결하는 경우 Ba₂Ti₉O₂₀ 단일상 합성에 유리할 뿐만 아니라 치밀화도 상대적으로 우수하였다.

ABSTRACT

Behaviors of abnormal expansion during calcination process of Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics and its related effects on the sintering characteristics were investigated as a function of precursors. When BaCO₃ and TiO₂ powders were used as starting materials, BaTi₄O₉ phase, which has relatively large molar volume, was formed drastically with abnormal expansion during the calcination at 950°C to 1150°C. On the contrary, using BaTiO₃ and TiO₂ powders as starting materials led to retardation of the formation of BaTi₄O₉ phase and concurrently suppressed the abnormal expansion during calcination process. Especially, the calcined powder of BaTiO₃ and TiO₂ had advantages in the densification and formation of Ba₂Ti₉O₂₀ single phase in the sintering process.

Key words : Abnormal expansion, Ba₂Ti₉O₂₀, Calcination, BaTi₄O₉, BaTiO₃

1. 서 론

세라믹스의 소결은 원료분말 성형체를 열적활성화 공정을 거쳐 치밀한 재료를 제조하는 기술로서, 지금까지 다양한 공정변수들이 제안되어 있다. 이러한 변수들은 소결온도, 시간, 분위기, 소결 압력, 그리고 소결시 가열생각속도 등과 같이 소결 공정에 관련된 변수와 원료분체의 화학조성 및 균일성, 크기, 분포, 형상, 그리고 응집도 등 원료분체 특성에 관련된 것으로 구분된다.¹⁾ 특히 대부분의 분체특성들은 하소공정에 따라 크게 변화하게 된다. 일반적으로 하소 분체 제조에 있어서는 미반응물이나 제2상의 형성이 없고 아울러 응집이 적은 미세한 크기의 입자를 얻는 것이 중요하다. 이를 위해 제어되어야 할 공정변수는 출발원료의 전처리 과정중 하소 분위기, 시간, 온도 등이 있으며 하소온도를 결정하는 것이 제일

먼저 고려되어야 할 사항이다. 즉, 너무 낮은 하소온도의 경우는 미세한 분체를 얻을 수 있으나 미반응 혹은 제2상의 형성이 우려되며 반대로 너무 높은 경우는 입자의 조대화, 응집체 형성 등으로 소결에 악영향을 미치게 된다.^{2,4)}

하소공정중에는 다양한 반응이 일어나게 되는데 이때 체적팽창이 유발되는 경우도 있다. 이러한 현상이 BaTiO₃, PbTiO₃, PZT, ZnFe₂O₄, ZnAl₂O₄, 그리고 MgAl₂O₄ 등³⁻¹³⁾ 다양한 요입체의 하소도중에 흔히 관찰되며 특히 이러한 이상팽창은 소결시 치밀화에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있어 그 원인 규명을 위해 지금까지 다양한 연구가 진행되어 있다.⁵⁾ Okazaki⁶⁾는 BaCO₃와 TiO₂를 하소하여 BaTiO₃를 제조할 때 이상팽창을 관찰하고 이것은 BaCO₃ 분해시 발생하는 CO₂가 빠져나가면서 시료속의 결정립간 간극을 서로 밀어서 넓혀주기 때문으로

해석하였다. 그러나 PZT, $ZnAl_2O_4$, 그리고 $MgAl_2O_4$ 등^{5),12),13)} 하소공정중 CO_2 를 발생하지 않는 원료를 사용한 경우에도 이상팽창이 관찰됨으로써 단순히 CO_2 발생만으로 하소도중의 이상팽창 거동을 설명하기에는 무리가 있다. 이 등^{7),10)}은 $BaTiO_3$ 제조에 있어서 $BaCO_3$ 와 TiO_2 의 비, 승온속도, 성형압. 그리고 하소분위기에 따른 이상팽창 거동을 포괄적으로 조사하면서 $1000^\circ C$ 이하의 저온에서는 팽창의 주된 원인이 CO_2 의 발생이며, 그리고 CO_2 분해가 완료되는 $1000^\circ C$ 이상에서는 저밀도의 2차상 생성 및 침상형의 결정생성 등으로 이상팽창의 원인을 다양하게 제안한 바 있다. 특히 Hong 등⁹⁾은 $ZnO-Al_2O_3$ 계의 반응 소결에서 체적팽창현상을 관찰하였는데 이들은 팽창의 원인을 원료분체에 비하여 몰 부피가 큰 $ZnAl_2O_4$ 스피넬이 생성되기 때문으로 해석하였고, 동시에 체적팽창 온도영역에서 치밀화가 급격히 감소되는 것을 모델화하여 보고하였다. 이와 같이 하소공정중 시편의 이상팽창 원인은 CO_2 및 휘발성재료에서 기체방출, 반응도중 생성되는 저밀도상의 생성 및 침상형 결정생성 등의 입자형태의 변화 등으로 다양하게 제안되고 있는 실정이다.

한편, 최근 마이크로파 유전체의 응용확대와 아울러 $BaO-TiO_2$ 계에서 다양한 중간상에 대한 관심이 커지고 있다.^{14),17-19)} $BaO-TiO_2$ 계에서는 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$, $BaTi_5O_{11}$, $BaTi_4O_9$, 그리고 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 등 다양한 중간상이 존재하는데 이들 중 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 경우 유전상수가 39.8, 품질계수가 약 8000이상, 그리고 공진 주파수에 대한 온도계수가 $2 \text{ ppm}/^\circ C$ 이하^{20),21)}로 우수한 마이크로파 유전특성을 가지고 있어 특히 많은 관심을 모으고 있다. 그런데 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 일반적인 산화물 혼합방법으로 하소하여 소결하는 경우에는 단일상 합성이 어려울 뿐만 아니라 치밀화도 어려운 것으로 알려져 있다. 이에 따라 공침법, sol-gel법, 그리고 수열합성법 등의 액상을 이용한 분체합성 방법을 도입하거나 SnO_2 또는 ZrO_2 등의 상안정화제를 첨가하여 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 상안정화 및 치밀화를 도모하기도 하였다.²²⁻³⁰⁾ 그 외 O'Bryan과 Thomson 등³¹⁾은 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 하소를 이용해 합성할 경우에는 원료분체를 $BaTiO_3$ 와 TiO_2 를 이용하는 것이 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 사용할 때 보다 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 단일상 합성에 유리함을 보고하였다. 이것은 $BaTiO_3$ 에서는 $BaCO_3$ 의 경우보다 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 에 보다 유사하므로 확산거리가 짧기 때문인 것으로 제안하였다. 특히 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 은 $BaO-TiO_2$ 계에서의 다양한 중간상중의 하나로 합성도중 여러 가지 반응이 포함될 수 있다. 그러나 하소공정중의 체계적인 상합성 과정과 하소 성형체의 거동 및 이에 따른 소결 거동 등에 관한 포괄적인 연구가 없는 편이다.

본 실험에서는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 요업체의 제조에 있어서 원

료분체로 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 사용한 경우와 $BaTiO_3$ 와 TiO_2 를 사용한 각 경우에 대하여 하소공정중 상합성 경로를 조사하고 이에 따른 성형체의 이상팽창 거동에 초점을 두어 조사하였다. 또한 각각에 대하여 하소한 분체로 소결하는 경우 소결 거동과 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 단일상 합성과 정도 동시에 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험의 시편 제조공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 따랐으며, 원료분말은 시약급의 $BaCO_3$ (Ferro Co., 99.6%), TiO_2 (Toho Titanium Co Ltd., rutile; 96.3%), 그리고 $BaTiO_3$ (Ferro Co., 99.9%)를 사용하였으며 이들의 평균입径은 제조사의 규격으로 각각 $1.4 \mu m$, $1.5 \mu m$, 그리고 $1.3 \mu m$ 이었다. 먼저 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 조성이 되도록 칭량 후(이후 BCT로 칭함) 폴리에틸렌 병에 지르코니아 불을 사용하여 에탄올을 용매로 12시간 습식혼합을 하였다. 동시에 $BaTiO_3$ 와 TiO_2 를 원료분체로 사용하여 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 조성이 되게 한 다음(이후 BTT로 칭함) 동일한 조건으로 12시간 습식혼합을 하였다. 이들 두 종류의 혼합분체를 $85^\circ C$ 에서 48시간 건조 후 $900^\circ C \sim 1100^\circ C$ 범위에서 유지시간 없이 하소한 후 X-선 회절분석(Material Analysis and Characterization, M03XHF)을 행하여 승온중 상합성 경로를 조사하였다. 이때 승온속도는 분당 $5^\circ C$ 로 하였고 냉각은 로냉하였다. 또한 하소하지 않은 각각의 BCT와 BTT분체로 성형체를 제조한 다음 이들을 TMA(Rigaku Thermoflex, TMA8140)를 이용하여 하소도중의 수축률과 팽창률을 조사하였다. 동시에 가열도중 질량손실은 TG(Rigaku Thermoflex, TG 8110)를 이용하여 조사하였다.

한편, 이들 두 혼합 분체를 $1050^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소한 분체도 제조하였다. 이들 하소분체는 위와 동일하게 지르코니아 불을 사용하여 에탄올을 용매로 12시간 재분쇄하였다. 완전히 건조한 이들 분체는 60메쉬 체로 조립하였고 지름이 10 mm인 불드에 50 MPa의 압력으로 일축가압성형을 한 후 200 MPa의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)을 하여 성형체를 제조하였다. 소결은 $1200^\circ C$, $1250^\circ C$, $1300^\circ C$, $1350^\circ C$, 그리고 $1390^\circ C$ 에서 2시간 동안 유지한 후 로냉하였다. 모든 실험은 공기 중에서 이루어졌으며 승온속도는 분당 $5^\circ C$ 로 동일하였다. 이때 소결 온도가 $1390^\circ C$ 이상인 시편은 제작하지 않았는데 이는 Kerby 등¹⁴⁾이 보고한 $BaO-TiO_2$ 계의 상평형도에 따르면 $1393^\circ C$ 이상에서 $BaTi_4O_9$ 과 TiO_2 로 분리되어 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 얻을 수 없기 때문이다. 소결한 시편은 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정하였다. 미세조직을 관찰하기 위하여 시편을 수직으로 절단하여

거울면 연마를 행한 후 1300°C에서 30분간 열부식 하였다. 주사전자현미경(SEM : JEOL. JSM-5400)으로 시편의 미세구조를 관찰하였고, 동시에 point counting법¹⁵⁾으로 기공율을 측정하였고 선형 교차법(line-intercept method)¹⁶⁾으로 평균입경을 측정하였다. 소결한 시편에서도 X선 회절분석을 하였다.

3. 결론 및 고찰

Fig. 1에는 BCT 및 BTT분체의 TMA(Thermo Mechanical Analysis) 결과, 즉 승온도중의 각 성분체의 수축 및 팽창 거동을 나타내었다. BCT혼합분체를 사용한 경우 950°C에서 팽창하기 시작하였고 1150°C 이상에서 수축하기 시작하였다. 따라서 950°C~1150°C 사이의 온도 구간에서 이상팽창 거동이 관찰되었다. 이때 1050°C 부근에서 최대 선팽창율을 나타내었는데 선팽창률 값이 약

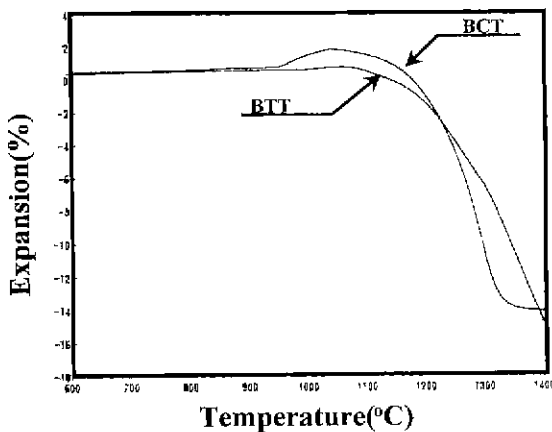


Fig. 1. Thermo-mechanical analysis(TMA) of BCT and BTT specimens with heating rate of 5°C/min.

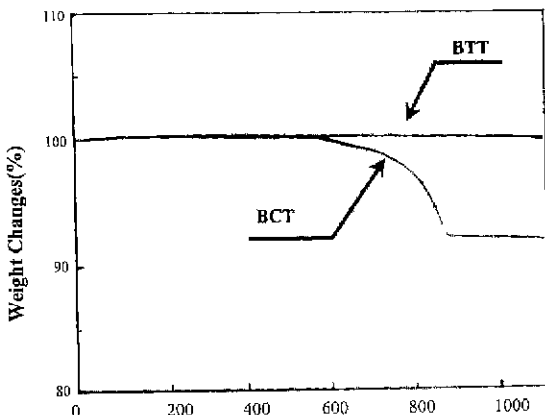


Fig. 2. Weight changes of BCT and BTT mixtures. The heating rate was 5°C/min.

2%에 달하였다. 반면, BTT혼합분체의 경우에는 BCT혼합분체에서 나타나던 이상팽창 거동이 나타나지 않고 1100°C 이상에서 지속적인 수축곡선을 나타내었다.

Fig. 2에는 각 분체들의 가열 도중의 중량변화를 나타내었다. BCT혼합분체의 경우 600°C 부근에서 감소하기 시작하여 900°C 부근까지 약 8%의 질량 감소를 나타내었다. 이러한 질량감소는 BaCO₃가 BaO 및 CO₂로 분해될 때 유발되는 것으로 생각된다. 일반적으로 BaCO₃의 분해반응은 1200°C~1300°C 부근의 고온에서 일어나는 것으로 알려져 있지만¹⁷⁾ TiO₂가 공존하여 Ba와 Ti사이에서 반응이 유발되는 경우 이보다 훨씬 낮은 온도에서 일어나는 것으로 보고된 바 있다.^{9,10)} 예를 들어 BaCO₃와 TiO₂가 반응하여 BaTiO₃가 합성되는 경우에는 900°C 보다 훨씬 낮은 온도에서 BaCO₃의 분해가 일어난다. 따라서 이러한 CO₂ 분해는 TiO₂ 존재에 따라 촉진되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다. 반면 BTT혼합분체의 경우에는 분해 및 휘발하는 물질이 포함되어 있지 않기 때문에 전 온도 영역에서 질량손실이 나타나지 않았다.

Fig. 3에는 각 분체를 최대 팽창온도인 1050°C에서 유지시간 없이 하소한 후 각각의 입자형태를 나타내었다.

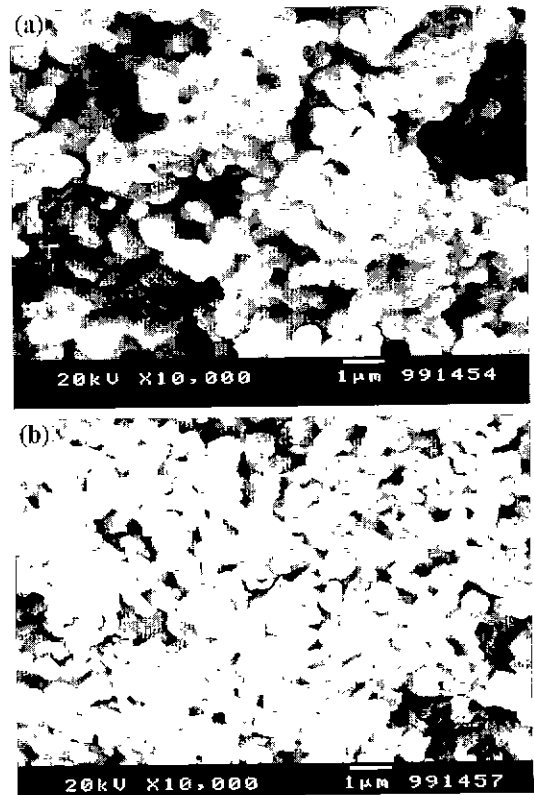


Fig. 3. SEM photographs of a) BCT and b) BTT specimens calcined at 1050°C without soaking time.

이때 이들 각각의 분체를 12시간 불밀링한 후 침강법으로 입도 분석(Shimadzu, SA-CP3)을 행한 결과 BCT의 경우 1.09 μm 그리고 BTT는 1.00 μm 의 평균입자 크기를 나타내어 BCT의 경우 평균 입자크기가 약간 큰 것으로 나타났다. 각각의 분체에서 입자들의 모양은 불규칙적이지만 전체적으로 출발원료에 관계없이 침상 등 이방성이 큰 입자는 관찰되지 않고 구형에 가까운 것으로 고려되었다. 한편, 이 등^{9,10)}은 BaCO_3 와 TiO_2 를 하소하여 BaTiO_3 를 합성할 때 이상팽창을 하는 온도영역에서 침상형태의 입자를 관찰하고 이를 이상팽창과 관련지은 바 있다. 그러나 본 실험에서는 BCT의 경우와 같이 이상팽창이 관찰되는 경우에도 입자형태는 등방적인 것으로 고려되어 입자형태의 변화를 이상팽창의 원인으로 추정하는 데는 무리가 있다.

Fig. 4에는 각각의 혼합분체에 대하여 하소 온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다 이때 하소조건을 TMA 결과와 관련시키기 위하여 분당 5°C로 승온 후 각 하소 온도에 도달한 직후 유지시간 없이 로냉한 것이다. a)는 BCT혼합분체의 경우로, 900°C까지 승온한 경우 미량의 미반응의 BaCO_3 와 TiO_2 , 그리고 BaTiO_3 상이 관찰되었다. 950°C에서는 BaCO_3 상은 사라지고 BaTi_4O_9 및 BaTi_2O_5 상이 관찰되었고 1050°C 이상으로 가열하게 되면 주 생성 상이 BaTi_4O_9 이며 일부 BaTiO_3 와 TiO_2 상으로 구성되었다. 반면 b)의 BTT경우는 950°C까지 BaTiO_3 와 TiO_2 상만 관찰되어 초기상태의 반응은 거의 없는

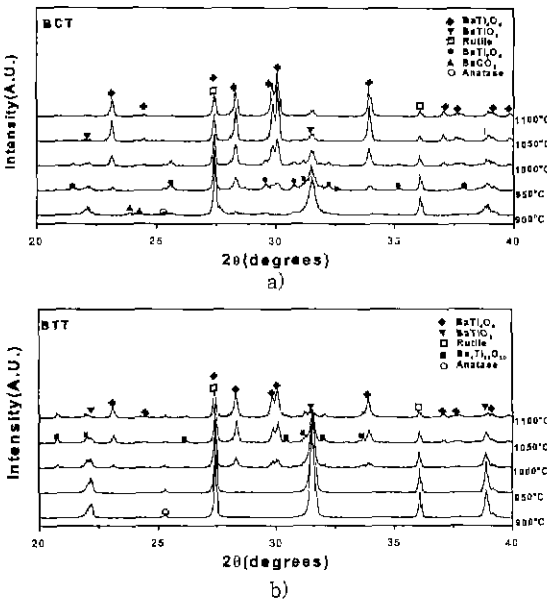


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of a) BCT and b) BTT specimens calcined at indicated temperature without soaking time.

것으로 평가되었다. 1000°C에서 미량의 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 과 BaTi_4O_9 상이 생성되며 1100°C 이상에서는 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 상이 소멸되기 시작하고 BCT의 경우와 동일하게 BaTi_4O_9 과 BaTiO_3 , 그리고 TiO_2 로 구성되는데 상대적으로 BaTi_4O_9 상의 회절강도는 BCT경우와 비교할 때 낮은 것으로 나타났다.

Fig. 5에는 유지시간 없이 하소한 각각의 혼합분체에 대하여 하소온도에 따라 생성된 상들의 상대 적분강도변화를 나타내었는데 이는 생성되는 각 상들의 양과도 유사할 것으로 추정하였다 적분강도는 각 상들의 최대 회절강도를 나타내는 주 피이크로 계산하였다. 주 피이크가 겹치는 경우에는 주 피이크 다음의 강도를 갖는 회절 피이크를 기준으로 하였는데 BaTiO_3 는 (111), TiO_2 는 (101), BaTi_2O_5 는 (112), $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 는 (351), 그리고 BaTi_4O_9 는 (031)피이크를 기준으로 하였다. 이때 각 온도에 따른 X-선 회절데이터를 정규화하여 계산하였는데^{33,34)} 상이 3개 이상 존재하기 때문에 회절 피이크를 분리하는 것이 어렵다. 따라서 기준으로 정한 각 상들의 회절 면으로부터 적분강도를 구하고 식에서 나타낸 바와 같이 백분율로 정량화하여 대략적인 양을 추정하였다.

$$\text{A상의 Percent 적분강도} = \frac{I_A}{I_A + I_B + I_C} \times 100$$

(A, B, C ; phase)

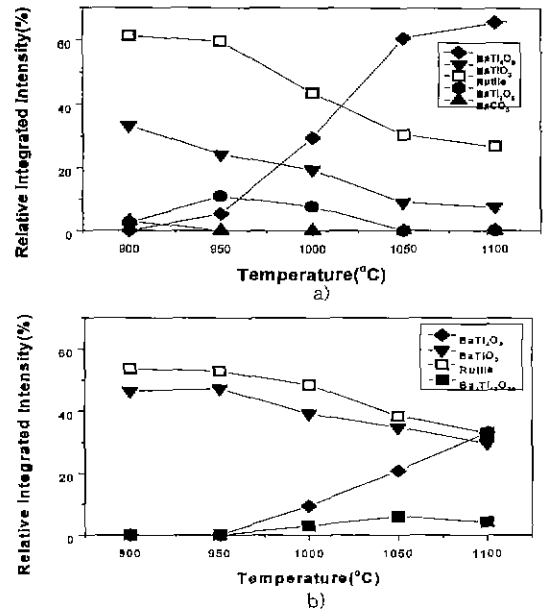


Fig. 5. Variation of relative integrated intensity of each phases of a) BCT and b) BTT specimens as a function of calcining temperature. The specimens were calcined at indicated temperature without soaking time.

a)는 BCT혼합분체의 경우인데 온도를 증가시키는 경우 900°C 이하에서 형성되어 있는 BaTiO₃와 TiO₂는 계속적으로 감소하였다. BaTi₂O₅은 950°C에서 최대 강도를 나타낸 다음 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 한편 BaTi₄O₉의 상대적분강도를 보면 950°C에서 약 5%를, 그리고 1050°C에서는 61%를 나타내어 급격히 증가하였다. b)는 BTT혼합분체의 경우이다. 이때 BaTiO₃와 TiO₂는 온도에 따라서 서서히 감소하였고 Ba₄Ti₁₃O₃₀상이 1000°C에서 생성되어 1050°C에서 최대강도를 나타낸 후 감소하였다. 또한 BaTi₄O₉의 상대적분강도는 1000°C에서 약 9%를, 그리고 1100°C에서는 30%를 나타내었다. BTT의 경우 BaTiO₃와 TiO₂의 감소와 BaTi₄O₉의 생성이 BCT에 비하여 상당히 느리게 진행되고 또한 상대적으로 고온에서 BaTi₄O₉가 생성되었다.

이를 요약하면 Fig. 2와 Fig 3에서 나타낸 바와 같이 첫째, BaCO₃는 BaO 및 CO₂로의 분해반응이 900°C 부근에서 대부분 완료된다. 둘째, 하소한 분체의 입자형태가 출발원료에 관계없이 침상 등의 이방성이 큰 입자가 없고 구형에 가까운 등방형으로 나타나고 있다. 이로서 BCT의 하소시 950°C~1150°C의 온도영역에서 유발되는 이상팽창 거동을 CO₂ 방출 및 이방성의 결정생성 등의 개념으로는 설명하기 어렵다. 그 외에 밀도가 낮은, 즉 물 부피가 큰 상이 생성됨으로서 체적팽창을 유발하는 경우가 BaTiO₃, Zinc 페라이트, ZnAl₂O₄ 스피넬, 그리고 MgAl₂O₄ 스피넬 등에서 보고된 바 있다.^{5),(6),(12),(13)} 이에 따라 이상팽창의 요인들 중 저밀도의 중간상형성을 이상팽창의 주된 원인으로 추정하고자 Table. 1에 각 상의 밀도 및 물 부피를 동시에 나타내었다. 앞서 Fig. 4와 Fig. 5의 X-선 회절분석에서 나타난 바와 같이 BCT의 경우 950°C 이상에서는 BaTiO₃ 및 TiO₂의 감소와 BaTi₂O₅상 생성과 동시에 BaTi₄O₉의 급격한 생성을 관찰할 수 있었다. 이때 생성된 BaTi₄O₉가 Table. 1에서 나타낸 바와 같이 상대적으로 물 부피가 크기 때문에 부피팽창이 유발될 수 있다. 특히 BaTiO₃(38.8 cm³/mol)와 TiO₂(18.8 cm³/mol)가 반응하여 BaTi₄O₉(104.6 cm³/mol)를

형성하는 경우 10% 이상의 부피팽창이 유발되게 된다. 반면 BTT의 경우에도 BaTiO₃와 TiO₂의 소멸과 동시에 BaTi₄O₉이외에 Ba₄Ti₁₃O₃₀ 등의 저밀도 상이 생성된다. 그러나 BCT의 경우에 비하여 생성량이 상대적으로 적을 뿐만 아니라 그 생성온도도 고온이다. 결국 저밀도상의 생성온도가 높을 경우 가열도중 제2상이 생성된다고 하더라도 소결 구동력이 또한 상대적으로 크기 때문에 저밀도의 상생성에 따른 부피팽창을 상쇄시킨 것으로 믿어졌다. 이로서 BCT의 하소도중 이상팽창은 저밀도상인 BaTi₄O₉의 급격한 생성으로 인한 것으로 이해되었다. 반면 BTT의 경우에는 BaTi₄O₉상 형성억제와 동시에 상대적으로 고온에서 저밀도의 상이 생성되기 때문에 소결 구동력에 따른 수축이 부피팽창을 상쇄한 것으로 이해하였다.

한편, Fig 6에는 BCT에서 최대팽창이 유발된 온도인 1050°C에서 2시간 동안 하소한 BCT 및 BTT분체를 소결한 경우인데 소결온도에 따른 각 시편의 겉보기 밀도를 나타내었다. 소결은 각 온도에서 2시간 동안 공기 중에서 행한 다음 로냉하였으며 이때 승온속도는 분당 5°C로 동일하였다. BCT의 경우, 1200°C에서 소결한 경우 겉보기 밀도가 3.82±0.01 g/cm³를 나타내었고 1300°C에서는 4.46±0.01 g/cm³로 상대적으로 낮은 온도에서 비교적 높은 밀도를 나타내었으나 그 이상의 온도에서는 치밀화가 더 이상 일어나지 않았다. BTT의 경우, 소결온도가 1200°C일 때 겉보기 밀도가 3.26±0.01 g/cm³이고 1300°C에서 소결한 경우에는 3.80±0.01 g/cm³를 나타내어 BCT에 비하여 저온에서 상대적으로 낮은 밀도를 나타내었다. 그러나 1350°C 이상에서 소결한 경우 4.52±0.01 g/cm³의 밀도를 나타내어 동일한 온도의 BCT(4.48±0.01 g/cm³)에 비하여 높은 밀도를 나타내었다.

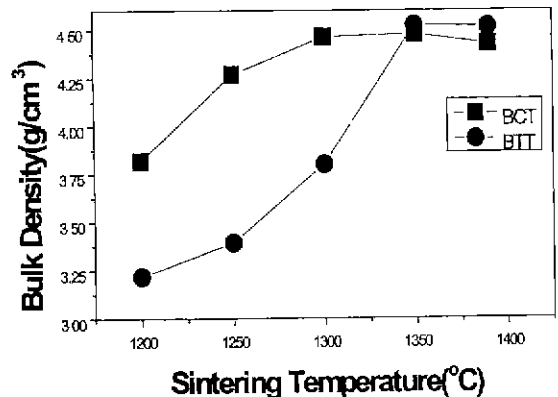


Fig. 6. Variation of bulk density of sintered specimens as a function of starting powder and sintering temperature. The specimens were sintered at indicated temperature for 2 h in air, respectively.

Table 1. Density and Molar Volume of Each Phases

	Density(g/cm ³)	Molar Volume(cm ³ /mol)
BaO	7.2	21.3
BaTiO ₃	6.0	38.8
BaTi ₂ O ₅	5.1	61.4
BaTi ₄ O ₉	4.5	104.6
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	4.6	222.3
Ba ₄ Ti ₁₃ O ₃₀	4.6	356.4
TiO ₂ (Rutile)	4.3	18.8

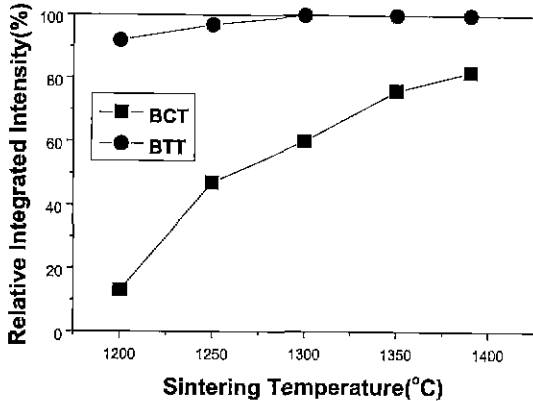


Fig. 7. Variation of relative integrated intensity of $Ba_2Ti_9O_{20}$ (220) as a function of starting powder and sintering temperature. The specimens sintered at indicated temperature for 2 h in air, respectively.

Fig. 7에는 위의 소결한 시편들을 각 소결온도에서 생성된 최종 목적조성인 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상의 (220)피이크의 변화를 상대적분강도로 나타내었다. 시편을 구성하는 상은 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이외에 $BaTi_4O_9$, 그리고 미량의 TiO_2 (rutile)이었다. 상대적분강도는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 (220)과 $BaTi_4O_9$ 의 (121)을 기준으로 계산하였다. 이때 TiO_2 는 그 강도가 미미하고 또한 주피이크의 위치가 다른 두 상과 겹치기 때문에 고려하지 않았다. BCT의 경우 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상의 분율은 1200°C에서 13%, 1250°C에서 소결한 경우에는 약 52%를 나타내었으며 온도가 올라가면서 서서히 증가하였다. 그러나 최종 소결온도인 1390°C에서도 82%정도로 완전한 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 합성은 불가능하였다. 반면 BTT의 경우 1200°C에서 이미 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상이 92%를 나타내었고 최종 소결온도인 1390°C에서는 거의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 단일상인 것으로 판단되었다. 이와 유사하게 O'Bryan과 Thomson 등³¹⁾이 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 를 하소공정을 통해 합성할 경우에는 원료분체를 $BaTiO_3$ 와 TiO_2 를 이용하는 것이 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 사용할 때 보다 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 단일상합성에 유리함을 보고한 바 있다. 그들은 $BaTiO_3$ 에서는 $BaCO_3$ 의 경우보다 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 에 보다 유사함으로 확산거리가 짧기 때문인 것으로 제안하였다.

Fig. 8에는 소결 시편들의 미세조직을 나타내었다. 1050°C에서 2시간 하소한 것으로 a)와 b)는 BCT혼합분체를 사용한 경우이고 c)와 d)는 BTT혼합분체를 사용한 경우이다. 또한 a)와 c)는 1250°C 그리고 b)와 d)는 1390°C에서 2시간 동안 각각 소결한 것이다. a)에는 전반적으로 작은 기공들이 입체에 존재하고 있으며 6.42±0.51%의 기공율을 나타내었다. 또한 조대한 입자와 미세한 입자가 공존하고 있으며 평균입경이 2.36±0.62 μm를 나타내었다. b)는 소결온도가 1390°C로 올라갈 경우

인데 3.22±0.54%의 기공율을 나타내어 1250°C에서 소결한 시편에 비하여 기공율은 감소하였지만 기공의 크기는 오히려 커진 것으로 나타났다. 이때 평균입경은 8.76±0.58 μm로 급격한 입성장이 이루어진 것을 알 수 있다. 특히 a)와 b)에 나타낸 BCT의 경우 미세조직에서는 두 종류의 서로 다른 형태의 입자가 관찰된다. 하나는 표면이 거친 형태 그리고 다른 하나는 매끈한 형태인데 여기서 매끈한 형태는 $BaTi_4O_9$ 상 그리고 거친 형태는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 상으로 평가되었다. 이러한 미세조직의 차이는 Nishigaki 등³⁵⁾이 EPMA image(WDX) 및 EDX분석 그리고 X-선 회절분석 등의 조사를 통해 동일하게 보고한 바 있다. 본 실험에서도 EDS를 통해 조성분석을 시도하였지만 Ti와 Ba의 에너지대가 유사하기 때문에 확인하기 어려웠다. 한편 BTT의 경우 1250°C에서 소결하였을 때 18.62±0.78%의 높은 기공율을 나타내어 치밀화 정도가 매우 낮았다. 그러나 1390°C에서 소결하게 되면 1.52±0.27%의 매우 낮은 기공율을 나타내었고 치밀화가 거의 완료단계에 있는 것으로 판단되었다. 또한 평균입경이 1.83±0.25 μm로 BCT시편에 비하여 매우 미세하고 입자형태 또한 모두 동일한 것으로 평가되었다. 이상의 결과를 볼 때 저온영역(1250°C)에서 BCT 소결시편의 밀도가 BTT에 비교하여 높은 것은 저밀도의 $BaTi_4O_9$ (4.5 g/cm³)상이 많이 존재하지만 기공률이 10% 이상 적기 때문인 것으로 추정되었다. 반면 1390°C에서 소결한 경우에는 BTT 경우 보다 겉보기 밀도가 낮게 나타났는데 이것은 Fig. 7에도 나타낸 바와 같이 상대적으로 $Ba_2Ti_9O_{20}$ (4.6 g/cm³)상 생성률이 낮아 저밀도 상인 $BaTi_4O_9$ (4.5 g/cm³)이 존재하고 또한 기공율이 높기 때문인 것으로 판단되었다.

그 외에 Fig 9에는 각 온도에서 2시간 하소한 분체를 이용하여 소결한 시편의 겉보기 밀도를 나타내었다. 모든 소결은 1390°C에서 2시간 동안 공기 중에서 이루어졌다. BCT의 경우 부피팽창 이전온도인 900°C에서 하소한 후 소결한 시편은 겉보기 밀도가 4.40±0.02 g/cm³를 나타내었다. 그리고 최대팽창온도인 1050°C에서 하소한 경우에는 4.47±0.01 g/cm³를 나타내었으며 1100°C의 하소온도에서는 4.45±0.02 g/cm³이었다. 일반적으로 하소성형체에서 이상팽창이 유발되는 경우 최대팽창온도에서 치밀화가 급격히 저하되는 것으로 알려져 있는데⁵⁾ 본 실험의 경우 오히려 높은 치밀화를 나타내었다. 현재 이에 대한 이유는 불분명한 실정이다. 한편 BTT의 경우 900°C에서 하소 후 소결한 시편의 겉보기 밀도는 4.50±0.01 g/cm³를 나타내었고 1050°C에서 하소한 경우에는 4.52±0.01 g/cm³를 나타내었다. 그리고 1100°C에서 하소한 경우에는 4.49±0.01 g/cm³를 나타내어 하소온도에 상관없이 치밀화정도가 유사하였다. 또한 BCT경우와 비

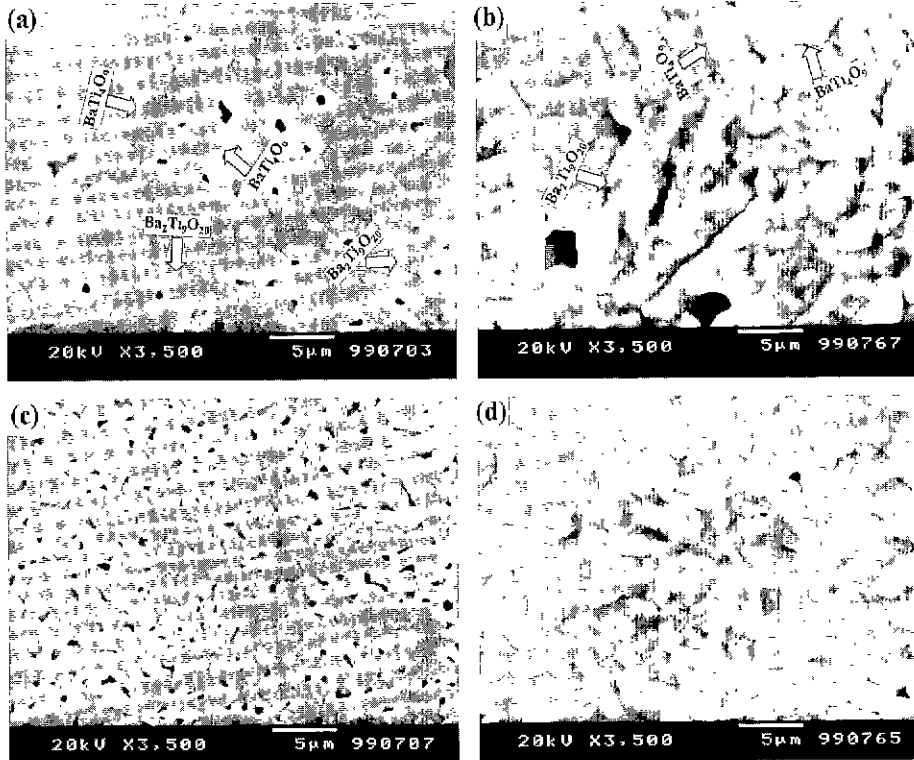


Fig. 8. SEM photographs of sintered specimens; a) BCT 1250°C, b) BCT 1390°C, c) BTT 1250°C and d) BTT 1390°C for 2 h, respectively.

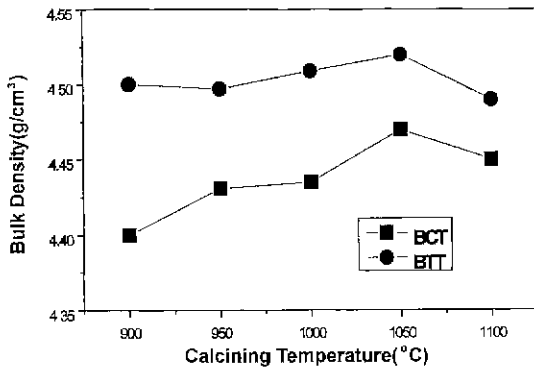


Fig. 9. Variation of bulk density of sintered specimens sintered at 1390°C for 2 h as a function of starting powder and calcining temperature. The specimens were calcined at indicated temperature for 2 h, respectively.

교했을 때 전반적으로 높은 밀도를 나타내었다.

4. 결 론

Ba₂Ti₉O₂₀ 요업체의 하소공정중에 나타나는 이상팽창과 소결거동을 사용한 출발분체를 변수로 조사하였다. 원

료분체로 BaCO₃와 TiO₂를 사용한 경우 950°C~1150°C에서 상대적으로 몰 부피가 큰 BaTi₄O₉상의 급격한 형성과 동시에 이상팽창이 유발되었다. 반면 BaTiO₃와 TiO₂를 출발원료로 사용한 경우에는 BaTi₄O₉상의 함성이 상대적으로 억제되었고 이상팽창 또한 유발되지 않았다. 이는 BaTiO₃와 TiO₂를 출발원료로 사용한 경우 첫째, BaCO₃와 TiO₂를 사용한 경우에 비하여 동일한 온도에서 상대적으로 적은 양의 BaTi₄O₉이 형성되므로 BaTi₄O₉생성 시에 유발되는 부피팽창이 미미하고 둘째, BaTi₄O₉가 상대적으로 고온에서 형성되기 때문에 이때 유발되는 팽창은 소결 구동력에 따른 수축으로 인하여 상쇄되므로 하소도중 이상팽창이 관찰되지 않은 것으로 추정되었다. 동시에 BaTiO₃와 TiO₂를 하소한 분체로 소결하는 경우 거의 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀를 얻을 수 있었고 하소온도에 상관없이 전반적으로 BaCO₃와 TiO₂를 사용한 경우에 비하여 치밀화경도도 우수하였다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음

REFERENCES

1. 강석중, 소결 . 치밀화, 입성장과 미세조직, pp. 7. 과학문화사, 1997.
2. P. D. Exter, L. Winnubst, T. H. P. Leuwerink, and A. J. Burggraaf, "Effect of Calcination on the Sintering of Gel-Derived Zirconia-Toughened Alumina." *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9), 2376-2380 (1994).
3. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9), 596-601 (1984).
4. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
5. W. S. Hong and L. C. D. Jonghe, "Reaction Sintering of ZnO-Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(12), 3217-3224 (1995).
6. 이경희. 세라믹 유전체공학, pp. 149-201, 대광문화사, 1991.
7. 이용상, 임대영. "Barium Titanate를 고상반응으로 합성할 때 수반하는 팽창과 상과의 관계," *요업학회지*, **24**(1), 41-46 (1987)
8. 이용상, 임대영. "Barium Titanate를 고상반응으로 합성할 때 일어나는 이상팽창에 관한 연구," *요업학회지*, **22**(6), 9-14 (1985).
9. 이용상, 임대영, "Brium Titanate를 고상반응으로 합성할 때 팽창에 영향을 주는 분위기소성에 관한 연구," *요업학회지*, **23**(4), 41-46 (1986).
10. 이용상, 황성연, 임대영. "BaCO₃-TiO₂계의 고상반응에 관한 연구," *요업학회지*, **24**(5), 484-490 (1987).
11. 김중욱, 이풍현, 임대영, "BaTiO₃ 이론조성과 BaCO₃가 과잉인계에서 팽창과 상에 관한 연구," *요업학회지*, **26**(6), 783-788 (1989).
12. Y Nakamura, S. Chandratreya, and R. M. Fulrath, "Expansion during the Reaction Sintering of PZT," *Ceramurgia Int.*, **6**(2), 57-60 (1980).
13. Z. Nakagawa, N. Enomoto, L. S. Yi, and K. Asano, "Effect of Corundum/Perclase Sizes on Expansion Behavior during Synthesis of Spinel," *Proc. of UNITECR'95 Congress*, Vol. 1, 379-386 (1995).
14. K. W. Kerby and B. A. Wechsler, "Phase Relation in the Barium Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1841-1847 (1991).
15. E. E. Underwood, Quantative Stereology, Addison-Wesley, Reading, MA. 1970.
16. M. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-446 (1969).
17. J. K. Plourde, D. E. Linn, H. M. O'Bryan, and J. Thomson, "Ba₂Ti₉O₂₀ as Microwave Dielectric Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 418-420 (1975).
18. H. M. O'Bryan, Jr and J. Thomson. "Temperature-Dependent Phase Boundaries for BaTi₄O₉, Ba₄Ti₁₃O₃₀ and Ba₆Ti₁₇O₄₆," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(2), C-70-C-72 (1985).
19. T. Negas, G. Yeager, S. Bell, N. Coats, and I. Minis, "Ba Ti₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀-Based Ceramics Resurrected for Modern Microwave Applications." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 8-89 (1993).
20. H. M. O'Bryan, Jr., J. K. Plourde, J. Thomson, Jr., and D. F. Linn. "A New BaO-TiO₂ Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss." *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(10), 450-453 (1974).
21. J. K. Plourde, D. F. Linn, H. M. O. "Bryan, Jr., and J. Thomson, Jr., "Ba₂Ti₉O₂₀ as a Microwave Dielectric Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 418-420 (1975).
22. J. H. Choy, Y. S. Han, S. H. Hwang, J. H. Choi, and M. Itoh, "Microwave Characteristics of BaO-TiO₂ Ceramics Prepared via a Citrate Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(5), 1169-1172 (1995).
23. H. M. O'Bryan and J. Thomson, "Ba₂Ti₉O₂₀ Phase Equilibria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1), 66-68 (1983).
24. J. M. Wu and H. W. Wang, "Factors Affecting the Formation of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 869-875 (1988)
25. H. C. Lu, L. E. Burkhart, and G. L. Schrader, "Sol-Gel Process for the Preparation of Ba₂Ti₉O₂₀ and BaTi₅O₁₁," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 968-972 (1991).
26. K. H. Yoon, J. B. Kim, W. S. Kim and E. S. Kim, "Effect of BaSnO₃ on the Microwave Dielectric Properties of Ba₂Ti₉O₂₀," *J. Mater. Res.*, **11**(8), 1996-2001 (1996).
27. W. Y. Lin and R. F. Speyer, "Dielectric Properties of Microstructure-Controlled Ba₂Ti₉O₂₀ Resonator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(2), 325-330 (1999).
28. W. Y. Lin, R. F. Speyer, W. S. Hackenberger, and T. R. Shroul, "Microwave Properties of Ba₂Ti₉O₂₀ doped with Zirconium and Tin Oxides." *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(5), 1204-1211 (1999).
29. 이병하, 이경희, 이현식, 전성용. "공침법에 의한 Ba₂Ti₉O₂₀ 합성과 ZrO₂ 첨가효과에 관한 연구," *요업학회지*, **30**(12), 1023-1028 (1993)
30. W. Y. Lin and R. F. Speyer, "Fabrication of Undoped Near-Monophase Ba₂Ti₉O₂₀ via Rapid Thermal Processing," *J. Mater. Res.*, **14**(5), 1939-1943 (1999)
31. H. M. O'Bryan, Jr, and J. Thomson Jr., "Phase Equilibria in the TiO₂-Rich Region of the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(12), 522-526 (1974).
32. S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, and E. Heckelman, The Merck Index-11th Edition pp. 154, MERCK & CO., Inc., RAHWAY, N J, USA, 1989.
33. H. P. Plug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, pp 544-565. John Willy and Sons, Inc., New York, 1974.
34. 한봉희, X-선 회절의 기초, pp. 214-223, 동명사, 1983.
35. S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato, T. Hirai, and T. Nonomura, "BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), C-11-C17 (1988).