

Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ 계에서 입자모양과 입자성장 거동

문경석 · 강석중*
한국과학기술원 신소재공학과

Grain Shape and Grain Growth Behavior in the Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ System

Kyoung-Seok Moon and Suk-Joong L. Kang*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science
and Technology, Daejeon 305-701, Korea

(Received March 21, 2006; Accepted April 17, 2006)

Abstract The grain growth behavior of 0.95Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.05BaTiO₃ (NBT-5BT) has been investigated with respect to the grain shape. The powder compacts of NBT-5BT were sintered at 1200 for various times. The corresponding equilibrium shape was a round-edged cube with flat {100}-faces. Abnormal grains were not observed in the specimens sintered for 1 to 12 h but abnormal grains appeared when sintered for 24 h. Before the formation of abnormal grains, a valley was observed in the measured grain size distribution of NBT-5BT, showing that the grain size distribution was a combination of two unimodal distributions. The present result suggests that the grain growth in NBT-5BT was governed by the growth of facet planes which would occur via 2-dimensional nucleation and growth.

Keywords : Grain shape, Grain growth, Abnormal grain growth, NBT-BT.

1. 서 론

현재 압전세라믹스 부품 소재로 널리 사용되고 있는 소재는 그 물성이 우수한 연계의 Pb(Zr,Ti)O₃, PbTiO₃, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 등이 주류를 이루고 있다¹⁾. 그러나, 연계 세라믹스는 환경오염 문제로 인하여 사용제한이 따를 것으로 예상되고 있어, 비연계 압전세라믹스의 개발이 진행되고 있다. Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ (NBT)는 비연계 압전세라믹스로 주목 받고 있는 소재의 하나이다. 그럼에도 불구하고 NBT 물성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 계면의 구조, 형상 및 계면의 이동과 관련된 미세조직 연구는 거의 되어 있지 않다.

기지 내에 분포하는 고상 입자들은 입자크기에 따른 용해도 차이에 의하여 입자조대화(coarsening)가

일어나며 이 현상을 Ostwald ripening이라 한다. 이러한 액상 소결 중 입자성장 현상은 Lifshitz와 Slyozov²⁾, Wagner³⁾에 의하여 이론적으로 분석되었다 (LSW이론). 그러나, 실제 계에서는 LSW이론에서 예상한 정상 입자성장뿐만 아니라, LSW이론으로 설명하지 못하는 비정상 입자성장도 나타난다. 최근의 연구⁴⁻¹⁰⁾에 의하면 입자성장 양상은 계면구조와 구동력에 지배되며 비정상 입자성장은 계면 반응 지배 기구로 입자성장이 일어나는 각진 입자모양의 계에서 주로 나타난다¹¹⁾.

본 연구에서는 NBT 계에서 morphotropic phase boundary(MPB)조성에 가까운 Ba이 도핑¹²⁾된 0.95Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0.05BaTiO₃(NBT-5BT) 조성을 선택하여 입자모양에 따른 입자성장 양상을 연구하였다. NBT-5BT계의 미세구조 조절을 위한 기초 연구

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-869-4113; E-mail : sjkang@kaist.ac.kr]

로서 입자성장 양상을 살펴보았다.

2. 실험방법

Na_2CO_3 (Acrós Organics), Bi_2O_3 (Kojundo Chemical Lab Co.), BaCO_3 (Sigma-Aldrich), TiO_2 (Sigma-Aldrich) 분말을 사용하여 시편을 제조하였다. NBT-5BT 분말을 만들기 위하여 조성비로 칭량한 후 에탄올과 함께 직경 3 mm ZrO_2 ball이 들어 있는 폴리에틸렌 병에 넣고 24시간 동안 ball milling 하였다. 에탄올을 충분히 건조한 후, 100 mesh 체를 이용하여 체가름을 하고 준비된 분말을 800°C 에서 4 시간 동안 하소하였다. 여기서 얻어진 분말을 금속 몰드를 사용하여 직경 14 mm, 두께 4 mm의 원판 모양의 시편으로 분말 성형체를 만들고 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(Cold Isostatic Pressure, CIP)을 하였다.

소결 시 알루미늄 도가니를 이용하였고, SiC 발열체 Box furnace에서 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 1200°C 온도에서 시간을 달리하여 열처리 하였다. 열처리가 끝난 후에는 로냉하였다. 입자의 3차원 모양을 관찰하기 위해서는 합성된 NBT-5BT 분말을 성형과정을 거치지 않고 위와 같은 방법으로 1200°C 에서 10 시간 열처리를 하였다.

미세조직 관찰을 위하여 시편을 절단 후 다이아몬드 연마제로 $1\ \mu\text{m}$ 까지 경면 연마하고 최종적으로 $0.25\ \mu\text{m}$ silica를 사용하여 미세 연마하였다. 미세 연마 후 증류수로 희석된 HF와 HNO_3 혼합용액으로 화학부식하였다. 미세조직은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, Model SEM, Philips, Eindhoven, The Netherland)을 이용하여 관찰하였다. 평균 입도의 측정과 입자크기 분포의 측정에는 Matrix Electronic system Ltd.의 Matrix Inspector 2.1 프로그램을 사용하였다. 오차를 최소화 하기 위해 SEM으로부터 사진을 컴퓨터 파일로 받아 그래픽 프로그램(Adobe Photoshop 7.0.1)으로 입계를 그렸고, 측정된 입자 수는 최소 300개가 넘도록 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. NBT-5BT 계의 입자모양과 입자성장 거동

그림 1은 1200°C 에서 10시간 동안 열처리한

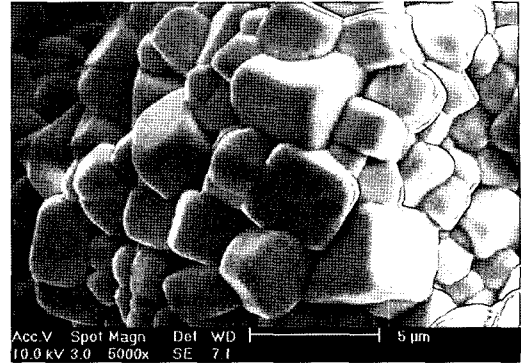


Fig. 1. Micrographs of 3-dimensional grain shape of NBT-5BT sintered at 1200°C for 10h.

NBT-5BT 입자의 SEM 사진이다. 이 사진을 보면 작은 입자들은 구형에 가까운 형태를 하고 있는 반면, 큰 입자들은 round-edged cube 형태의 입자모양을 가진다. 일반적으로 작은 입자는 수축모양(shrinkage shape)으로서 용해속도가 빠른 면들로 나타나게 되어 구형에 가까운 형태를 갖게 된다. 그러나 큰 입자들은 안정한 면(성장이 느린 면)으로 구성되는 성장모양(growth shape)을 갖게 된다¹³⁾. 따라서 NBT-5BT 계의 큰 입자들의 평형입자모양은 {100}면이 flat한 round-edged cube 형태인 것으로 생각된다.

Flat한 면의 step free 에너지 (σ)를 비교할 때, round된 edge를 갖는 cube에서의 flat한 면의 σ 는 날카로운 edge를 갖는 cube에서의 flat한 면의 σ 보다 상대적으로 낮다^{14,15)}. NBT-5BT 계의 경우는 edge가 round된 것을 볼 때 σ 또한 상대적으로 낮을 것으로 예상된다.

이러한 NBT-5BT의 입자모양으로부터 입자성장 양상을 예상할 수 있다. 일반적으로 2차원 핵생성 기구에 의한 입자성장의 경우 일단 안정한 크기의 2차원 핵이 형성만 되면 그 핵의 lateral 방향으로 원자 흡착이 용이하게 진행되어 step 성장이 이루어진다¹⁶⁾. 그러므로 NBT-5BT의 경우 σ 가 낮아서 2차원 핵생성이 상대적으로 쉽게 일어나고 이 경우에는 정상 입자성장과 유사한 입자성장의 양상을 보일 수 있다. 또한 round된 edge 부분에서는 핵생성이 용이하여 확산지배기구도 비교적 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 즉, 그림 2에서 보는 것과 같이 edge로 공급되는 원자의 확산에 의해 입자성장이 지배를 받게 되

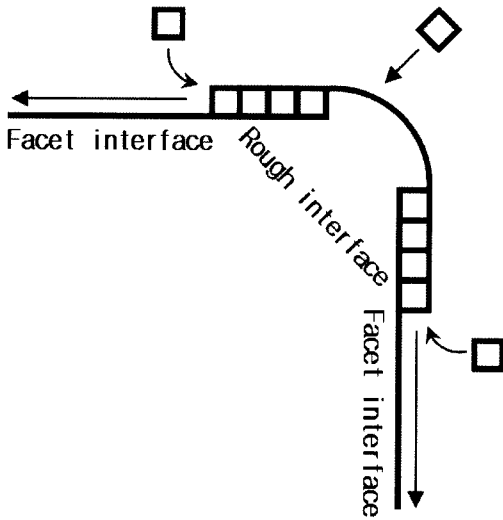


Fig. 2. Schematics showing grain growth mechanism controlled by edge diffusion.

고 flat한 면은 2차원 핵생성을 일으키지 않아도 성장할 수 있다¹⁹⁾. 그러므로 NBT-5BT 계는 낮은 σ 와 둥근 모양을 한 edge 부분으로 인해 2차원 핵생성에 의한 입자성장을 하더라도 정상 입자성장과 유사한 양상 (pseudo-NGG)을 보일 것이다.

3.2. NBT-5BT 계의 입자크기 분포와 입자성장 양상

그림 3은 mixed control kinetic를 이용하여 임계 구동력 (Δg_c)을 갖는 입자의 성장 속도와 구동력의 관계를 모식적으로 표현한 것이다. 성장구동력은 임계크기인 입자의 곡률과 자라거나 녹는 입자의 곡률과의 차이로부터 정해지므로, 입자성장이 일어날수록 최대성장구동력 (Δg_{max})은 그림 3에서 $\Delta g_3 \rightarrow \Delta g_2 \rightarrow \Delta g_1$ 으로 점차 줄어들게 된다. 'Stage I'의 단계에서는 대부분의 입자들은 구동력에 비례하여 연속적으로 자라고 확산지배기구에 의한 입자성장이 이루어진다. 'Stage I'는 대부분의 입자들은 거의 자라지 못하고 소수의 큰 입자들만이 연속적으로 자랄 수 있게 되어 비정상 입자성장 양상을 보일 수 있다. 마지막으로 'Stage III'은 모든 입자들의 성장이 억제되어 모든 입자들은 거의 자라지 못하고 평균 크기와 미세 조직도 거의 변화하지 않는다. NBT-5BT 계의 경우 σ 가 낮아서 Δg_c 또한 낮다. 이로 인해 'Stage I'의 범위가 매우 넓고 확산지배기구에 의한 입자성장을 하

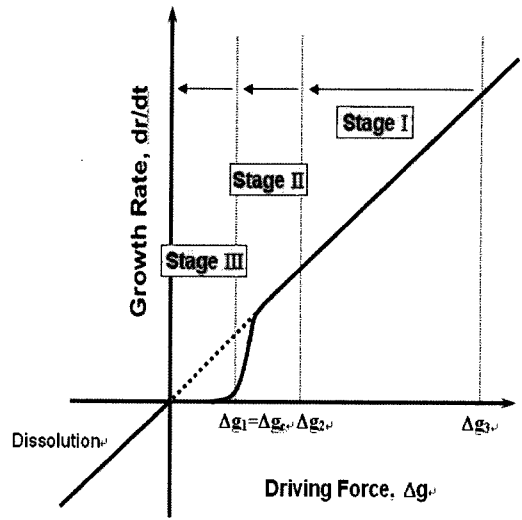


Fig. 3. Schematic of the variation of growth rate with driving force under mixed control.

는 구간이 매우 넓게 된다. 그러므로 소결 초기에는 확산기구가 지배적이므로 비정상 입자를 관찰하기 힘들고 더 많은 소결시간이 지나 'Stage II'의 범위에 오면 비정상 입자가 관찰될 수 있다.

그림 4에 1200°C에서 1시간, 4시간, 12시간, 24시간 동안 열처리한 시편의 단면 미세구조 사진과 각각의 소결시간에 해당하는 입자크기 분포도를 함께 나타내었다. 비정상 입자는 실선의 화살표 (\downarrow)로, 분포에서 'valley'가 나타난 부분을 블록 화살표 (\blacksquare)로 표시하였다. 12시간까지 열처리한 시편의 입자크기 분포도를 보면 비정상 입자가 나타나지 않았으나 24시간 열처리한 시편의 경우 정상분포에서 벗어나는 비정상 입자가 관찰되었다. NBT-5BT 계에서 12시간까지의 열처리 동안에는 그림 3에서 표시한 'Stage I'의 단계로, 24시간 열처리한 경우에는 'Stage II'의 범위에서의 2차원 핵생성 기구에 의한 비정상 입자성장을 한 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 NBT-5BT 계는 12시간과 24시간 사이에 'Stage I'에서 'Stage II'로 넘어가는 시간이 존재할 것이다.

NBT-5BT 계가 flat한 면이 존재하여 2차원 핵생성에 의한 입자성장으로 비정상 입자성장의 양상을 보여야 하지만 정상 입자성장과 매우 유사한 비정상 입자성장 양상을 보이는 것은 다음 두 가지로 설명할 수 있다.

- (1) Round된 edge로 인하여 확산지배기구에 의한

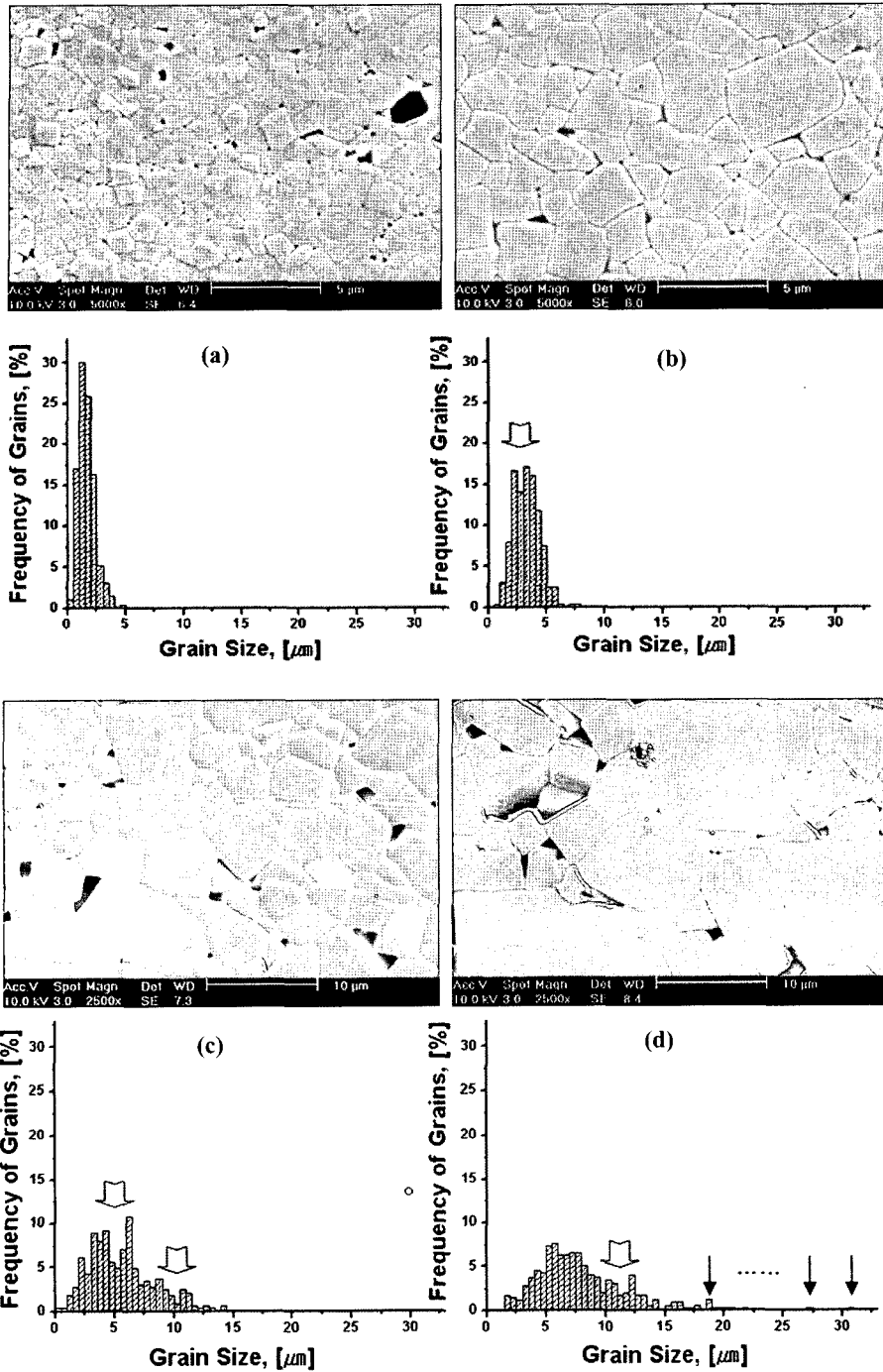


Fig. 4. SEM micrographs and size distributions of NBT-5BT sintered at 1200°C for (a) 1h, (b) 4h, (c) 12h, and (d) 24h.

연속적인 입자성장의 영향을 받는다.

(2) 매우 낮은 σ 로 인해 Δg_c 가 작아서 소결 초기

에 Δg_c 보다 큰 성장구동력을 갖는 입자들의 수가 많기 때문에 Δg_c 보다 큰 입자들도 서로의 충돌로 인해

성장이 억제되며¹⁸⁾, 또한 ‘Stage I’에 존재하는 시간이 오래 걸리므로 소결 초기에 비정상 입자를 보기 힘들고 정상 입자성장과 매우 유사한 비정상 입자성장 양상을 보인다.

그림 4에 보면 입자크기 분포도에서 ‘valley’가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 낮은 σ 를 갖는 경우 나타나는 현상으로 판단되며 mixed control kinetic을 적용하여 설명할 수 있다. 일반적으로 σ 가 낮을수록 Δg_c 는 작아지게 된다. Δg_c 가 작을수록 Δg_c 보다 큰 성장구동력을 갖는 비정상 입자들의 수가 많아져서 비정상 입자들도 서로의 충돌로 인해 성장이 억제되고 Δg_c 보다 작은 성장구동력을 갖는 입자들의 입자크기 분포와 Δg_c 보다 큰 성장구동력을 갖는 비정상 입자들의 입자크기 분포 사이가 가까워지게 될 것이다. 또한, Δg_c 가 클수록 Δg_c 보다 큰 성장구동력을 갖는 입자의 수가 감소하게 될 것이다. 즉, σ 가 높아서 Δg_c 가 클수록 비정상 입자들의 수는 작아지나 그 성장 속도는 더 향상되는 것으로 설명할 수 있다. σ 가 낮아서 Δg_c 가 작은 경우 Δg_c 보다 작은 성장구동력을 갖는 입자들의 입자크기 분포와 Δg_c 보다 큰 성장구동력을 갖는 비정상 입자들의 입자크기 분포가 overlap 되면서 ‘valley’가 나타나는 것으로 판단된다. 그림 4에서 1200°C에서 24시간 열처리 했을 경우 비정상 입자가 나타나는 것으로 보아 입자크기 분포도에 나타난 ‘valley’는 낮은 step free energy를 갖고 2차원 핵생성 기구에 의한 입자성장이 이루어져서 나타난 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

비연계 압전세라믹 소재의 하나인 NBT-5BT 계의 입자성장 거동에 대해 연구하였다. NBT-5BT 계의 평형입자모양은 round-edged cube이며 정상 입자성장과 유사한 비정상 입자성장 양상 (pseudo-NGG)을 보였지만 입자크기 분포도에서 ‘valley’가 관찰되었고, 24시간 열처리한 시편의 경우 정상분포에서 벗어나는 비정상 입자가 관찰되었다. 이 결과는 NBT-5BT 계의 입자성장이 flat한 계면의 존재로 인한 2차원 핵생성 기구에 의해 지배되는 것을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 사업의 차세대 소재 성형 기술 개발 사업단으로부터 연구비 지원(과제번호: PM006-5-00-01)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G.H. Haertling: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 797.
2. I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961) 35.
3. C. Wagner: Z. Elektrochem., **65** (1961) 581.
4. Y.J. Park, N.M. Hwang and D.Y. Yoon: Metall. Mater. Trans. A, **27** (1996) 2809.
5. B.-K. Lee, S.-Y. Chung and S.-J.L. Kang: Acta Mater., **48** (2000) 1575.
6. C.W. Park and D.Y. Yoon: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 2605.
7. S.B. Lee, D.Y. Yoon and M.F. Henry: Acta Mater., **48**] (2000) 3071.
8. C.-W. Jang, J. Kim and S.-J.L. Kang: J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 1281.
9. S.-Y. Chung, D.Y. Yoon and S.-J.L. Kang: Acta Mater., **50** (2002) 3361.
10. B.K. Yoon, B.A. Lee and S.-J.L. Kang: Acta Mater., **53** (2005) 4677.
11. S.-J.L. Kang: Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (2005).
12. T. Takahashi, K.I. Maruyama and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) 2236.
13. F.C. Frank: Growth and Perfection of Crystals, R.H. Doremus, B.W. Roberts and D. Turnbull (Ed.), Wiley, N.Y. (1958) 411
14. C. Herring: Phys. Reviews, **83** (1951) 87.
15. C. Rottman and M. Wortis: Phys. Reports, **103** (1984) 59.
16. J.W. Cahn, W.B. Hilling and G.W. Sears: Acta Metall., **12** (1964) 1421.
17. D.Y. Yoon, C.W. Park and J.B. Koo: Ceramic Interface 2, H.-I. Yoo and S.-J.L. Kang (Ed.), Institute of Materials, London, UK (2001) 3.
18. J.G. Fisher, M.-S. Kim, H.-Y. Lee and S.-J.L. Kang: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 2654.