

## Barium Titanate 를 固相反應으로 合成할때 일어나는 異常膨脹에 關한 研究

李 應 相 · 林 大 永  
漢陽大學校 無機材料工學科  
(1985年 4月 9日 收受)

### A Study of Abnormal Expansion to be Synthesized Barium Titanate in Solid-solid Reaction

Eung-Sang Lee and Dae-Yung Lim  
Dept. of Inorganic Materials Eng. Eng. Hanyang Univ.  
(Received 9 April, 1985)

#### ABSTRACT

When the barium titanate is Synthesized in Solid-solid reaction, the abnormal expansion occurs at about 1100°C.

The mixture was made of corresponding to the theoretical composition of barium titanate. The mixture was fired at various temperature from 900°C to 1300°C. After that, the specimen was tested closely with XDR, dilatometer and SEM.

The results indicate that

1. The activation energy of barium titanate formation was 42 Kcal/mole.
2. Thermal expansion up to 900°C was mainly caused by CO<sub>2</sub>, whereas it was mainly caused by the formation of the secondary phase above 1000°C.
3. Thermal expansion was not influenced by the forming pressure up to 1000kg/cm<sup>2</sup>, but it was largely influenced by the forming pressure above 200kg/cm<sup>2</sup>.

#### I. 序 論

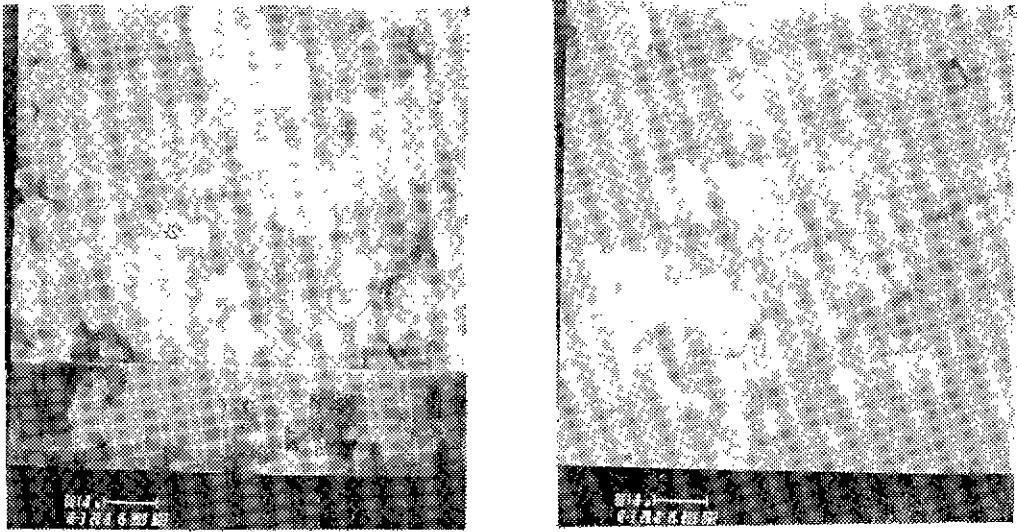
BaTiO<sub>3</sub>는 1940年頃 TiO<sub>2</sub> 磁器를 研究하는 과정에서 미국, 소련, 일본 3개국이 독자적으로 發見한 材料로서 尖端産業에 널리 使用되고 있는 材料이다. 현재에는 M. L. C. 나 B. L. C. 의 주된 材料이며, 壓電特性이 있기때문에 壓電體로서도 그 應用이 다양하다<sup>1)</sup>. 國內의 研究動向을 살펴보면, 應用面에서는 많은 研究가 進行되었으나 合成에 관해서는 發表된 論文이 많지 않으며 生産되고 있는 BaTiO<sub>3</sub> plate 도 거의 輸入에 依存한 BaTiO<sub>3</sub> 原料로 生産하고 있는 실정이다. 특히 固相-固相間으로 合成할 때 1000°C~1200°C 사이에서 일어나

는 異常膨脹에 關한 論文發表는 乏한 狀態이며, 이 異常膨脹으로 因하여 BaTiO<sub>3</sub> 를 製造하는 경우 燒成(1次燒成)→粉碎→添加物의 添加→燒成(2次燒成)의 工程을 따르게 된다. 만약 異常膨脹의 機構를 규명하고 그 對策이 모색된다면 原料+添加物→燒成의 工程으로 可能하게 되며 BaTiO<sub>3</sub> 와 유사한 異常膨脹을 일으키는 CaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdFeO<sub>4</sub> 등의 材料들도 그 解決策이 제시될 수 있으리라 생각된다.

#### II. 實驗 方法

##### 1) 原料의 特性 및 試片製作

本 實驗에 使用한 原料인 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 는 試藥을 使



(A) (B)

Fig. 1. Microstructure of TiO<sub>2</sub>(A) and BaCO<sub>3</sub>(B)

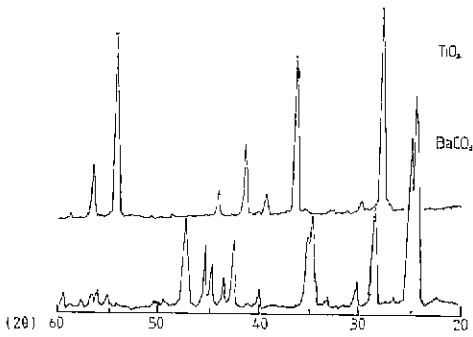


Fig. 2. X-Ray Diffraction Patterns of TiO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub>

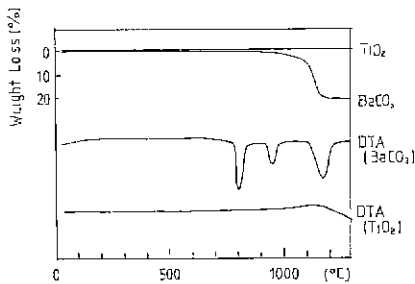


Fig. 3. TG-DTA Curves of TiO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub>

用하였으며, BaCO<sub>3</sub>의比重이 4.13, TiO<sub>2</sub>의比重이 4.1이었다. 粒子的形態는 Fig.1과 같이 BaCO<sub>3</sub>가 크고 TiO<sub>2</sub>는 微細한 粒子들로 凝集되어 있다. 自動拉度分

析器로 粒度分析을 한 結果 BaCO<sub>3</sub>는 2~7 $\mu$ m 가 70% 이고 나머지는 1 $\mu$ m 이하로 되어 있었고, TiO<sub>2</sub>는 0.3~1 $\mu$ m 가 65% 정도였다. Fig.2는 各原料의 X-ray 分析結果로서 TiO<sub>2</sub>는 Rutile type 였다. Fig.3은 各原料의 D.T.A. T.G.A. 分析結果로서 TiO<sub>2</sub>는 熱的變化 없이 安定하게 나타나고 있으나, BaCO<sub>3</sub>는 D.T.A. 分析結果 3개의 吸熱 peak 가 나타난다. 830°C 부근에서 나타나는 吸熱 peak 는 Monoclinic type 인  $\gamma$ -BaCO<sub>3</sub> 가 Hexagonal type 인  $\beta$ -BaCO<sub>3</sub>로 轉移함에 의한 것이므로 990°C 부근에서 나타나는 吸熱 peak 는  $\beta$ -BaCO<sub>3</sub>가 cubic type 인  $\alpha$ -BaCO<sub>3</sub>로 轉移하는데 기인한 것이고, 세번째 吸熱 peak 는 CO<sub>2</sub>를 發生하는 Carbonate의 分解에 의한 것으로 생각된다. 첫번째, 두번째 peak 는 어떤 反應에도 독립적으로 나타나며 T.G.A. 分析結果 BaCO<sub>3</sub> 分解反應은 990°C 정도에서 서서히 分解를 일으키며 1300°C 부근에서 反應이 完了된다. 이와같은 原料를 實驗에 必需的 mole 比에 맞도록 調合한후 有機質 binder 를 添加하여 24hr 동안 충분히 混合하였다 그후 1 $\times$ 4cm 의 bar 를 1000kg/cm<sup>2</sup>의 壓力을 주어 成形하였다.

2) T.G.A.를 利用한 反應率 計算

Fig.4는 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 mole 比 1:1로 調合한 후 測定한 D.T.A, T.G.A 分析結果이다. D.T.A 分析을 한 結果 3개의 吸熱 peak 와 1개의 發熱 peak 가 나타나는데 첫번째, 두번째의 吸熱 peak 는  $\gamma$ -BaCO<sub>3</sub>→ $\beta$ -BaCO<sub>3</sub>→ $\alpha$ -BaCO<sub>3</sub>로 轉移하는데 기인한 것이며, 세

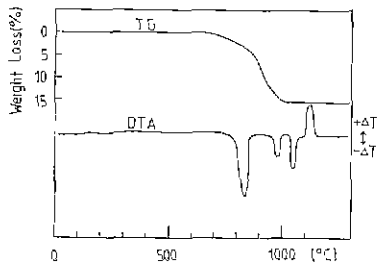


Fig. 4. TG-DTA curves for reaction of  $TiO_2$  and  $BaCO_3$  mixture

먼저 吸熱 peak는  $BaTiO_3$ 와 二次相 形成, 또는 未反應  $BaCO_3$ 의 分解가 主된 原因이라고 생각된다. 그리고 發熱 peak는 二次相인  $Ba_2TiO_4$  形成이 主된 原因이라고 알려져 있다<sup>2)</sup>. T. G. A. 分析을 살펴보면  $BaCO_3$ 가 分解되는 溫度보다 낮은 溫度에서 減量이 나타나게 되며, 이것은  $BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2$ 로 되는 分解反應보다  $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ 의 合成反應이 먼저 進行되는 것을 알 수 있으며 이것은 Pask나 Templeton 등이  $CO_2$  부분압으로 研究한 結果와 잘 일치하고 있다<sup>3)</sup>. 그러므로 T. G. A. 상에 나타나는  $CO_2$  減量으로  $BaTiO_3$  生成量을 測定할 수 있다. 測定方法은 T. G. A. 상에서  $CO_2$  減量이 止되는 溫度보다 약간 높은  $760^\circ C$ ,  $BaCO_3$ 의 轉移가 시작되고 끝나는  $820^\circ C$ ,  $860^\circ C$ ,  $900^\circ C$ 와  $BaCO_3$ 가 分解되기 시작하는 溫度보다 약간 낮은  $980^\circ C$ 에서 각각 4時間 維持시킨후  $CO_2$  減量을 測定하였으며 反應率의 計算은  $CO_2$  減量이 停止되는  $1200^\circ C$ 의  $CO_2$  減量을 反應率 100% 즉  $x=1$ 로 보고 각각의 反應率을 計算하였다. 이때 試料의 處理는  $110^\circ C$ 에서 24hr 유지시켜 水分을 제거하였으며  $500^\circ C$ 前에 나타나는 減量은 有機物 分解로 간주하여 補訂하였다.

3) 熱膨脹 測定, X-ray 分析 및 電子顯微鏡分析

전구간 膨脹은 Dilatometer를 使用하여 測定하였고 furnace에서 유지시간을 變化시켜 燒成한 試料는 KSL 3114에 의하였다. X-ray와 電子顯微鏡을 利用하여 生成된 結晶相과 微細構造를 觀察하였다.

III. 結果 및 考察

1)  $BaTiO_3$  反應率 計算

Fig. 5는 각각의 溫度에서 유지시간을 주어  $CO_2$  減量으로 測定한  $BaTiO_3$  反應率이다. 위의같이 計算한 反應率  $\alpha$ 를 Jander式에 代입한 結果는 Fig 6과 같다.

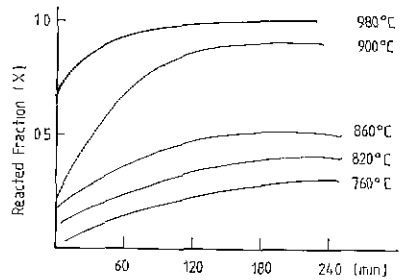


Fig. 5. Reacted fraction of  $BaTiO_3$  at various temp.

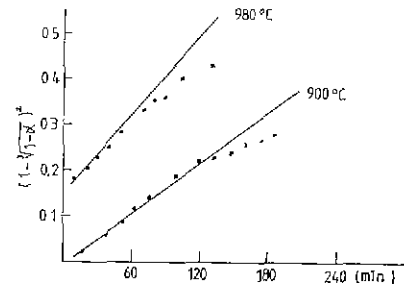


Fig. 6.  $(1 - \sqrt{1-x})^2$  vs. time by Jander's Equation

初期反應段階 즉  $\alpha \approx 0.5 \sim 0.6$  정도까지는 잘 맞으나 그 이상에서는 이탈현상이 일어난다. 이 이탈현상은 粒子 크기가 균일하지 않고 Jander式 자체의 2가지 Simplification factor가 주된 原因이라고 報告 되었다<sup>4,5)</sup>. 本實驗의 경우에는  $BaCO_3$ 가 反應性이 좋고 粒子分布 2~7 $\mu m$ 範圍에 속하고 基礎實驗結果 粒度에 依한 deviation보다는 反應前과 反應後에 일어나는 부피의 차이에 依한 deviation이 크다는 것을 알 수 있었다. Carters式에 代입하는 방법은 다음과 같다.  $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$ 式에서  $CO_2$  減量의 理論적인 量은 22.9%이지만 本實驗에서는 21.87%로 이론치의 98.1%에 해당되었다. 약 1.9%의 誤差는  $BaCO_3$  자체가 CP급으로 不純物을 갖고 있기 때문이라 생각된다. 反應率 計算은 100% 反應 즉  $\alpha=1$ 인 경우 減量이 21.87%가 되는데 이것을 基準으로 해서 計算을 하였다. 구체적인 예를 들면  $980^\circ C$ 에서 30分동안 反應시킨 경우에는  $CO_2$ 의 減量이 18.59%로 反應率 85%에 해당되며,  $900^\circ C$ 에서 90分 反應시킨 경우 減量이 17.06%로 反應率 78%가 된다. 이와같은 方法으로 구한  $\alpha$ 값을 Carter's式에 代입하였다. Carter's式에서 補訂 factor Z가 重要한데, Z값의 意味는 試料의 反應前과 反應後의 부피分率로서 本實驗에서는 反應前의 試料의 density와 反應後의 試料의 density를 구하여 그 값의

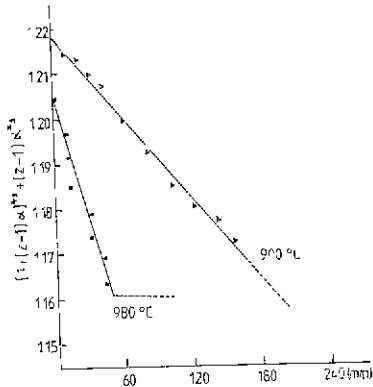


Fig. 7.  $[1 + (z-1)\alpha]^{2/3} + (z-1)^{2/3}$  vs. time by Carter's Equation

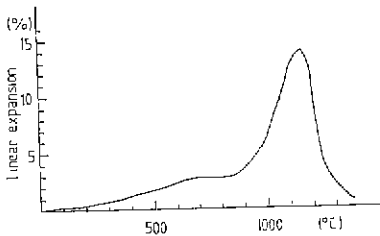


Fig. 8. Abnormal expansion of  $TiO_2$  and  $BaCO_3$  mixture at various temp.

역을 취하여 구하였고, 이때 Z값은 1.23이었다. 이 결과는 Fig. 7 과 같이  $\alpha \approx 0.8 \sim 0.9$  이상까지도 큰 이탈현상없이 잘 일치 하는 것을 볼 수 있었다. 여기서 구한 활성화 에너지는 42kcal/mole 로서 Jander 식을 사용하여 구한 前 研究者의 80kcal/mole 과는 큰 차이가 있었다.

2) 合成時 수반되는 異常膨脹

$BaTiO_3$  를 合成할때 溫度 전 구간에서 일어나는 線膨脹率은 Fig. 8 과 같으며, 1000°C 에서 異常膨脹이 시작되어 1100°C 에서 膨脹이 최대로 일어나며 1200°C 에서 收縮이 된다.

이 異常膨脹의 機構를 규명하기 위해서 膨脹에 影響을 주는 因子를 몇가지 가정하여 實驗으로 확인하였다. 가정한 因子는 ① 組成의 影響, ② 二次相의 影響, ③  $CO_2$  의 影響 ④ 成形匠의 影響등이 그것이다. 各各에 대하여 實驗한 結果는 다음과 같다.

① 組成의 影響

組成이 膨脹에 미치는 影響과 二次相 形成有無를 살펴보기 위해서  $BaCO_3$  0.9mole 과  $TiO_2$  0.1 mole 에서서 0.1mole 씩 증감시켜  $BaCO_3$  0.1mole,  $TiO_2$  0.9 mole 까지 組成을 變化시켰다. 이들 試料를 900°C 에서 2hr 동안 유지시킨후 공기중에서 急冷시켰다. X-ray 分析 結果에서는  $BaCO_3$  量이  $BaTiO_3$  理論組成보다 많을 경우에는  $BaTiO_3$  量이 상당량 存在하다가  $TiO_2$  peak 가 커지면서 相對的으로  $BaTiO_3$  量이 줄어드는 것이 의외는 特別한 二次相을 發見할 수가 없었다. 組成이 膨脹에 미치는 影響이  $BaCO_3$  가 0.8mole 까지는 收縮이 일어나며, 0.7mole 添加했을때의 것을 最高로 하여 다시減少하는 傾向이 있다.

② 二次相 形成 및  $CO_2$  의 影響

二次相 形成有無를 確認하고 發生된  $CO_2$  의 影響이 가장 많이 미치는 試片의 윗면, 직계 미치는 試片의 밑면, 거의 影響이 없는 시편의 내부를 조사하였다. Fig. 9는  $BaTiO_3$  의 理論的 組成을 갖는 試片의 線膨脹率이다. 900°C 에서 유지시간이 길어질수록 膨脹이 크게 나타나는데 이것은 유지시간이 길어질수록 膨脹에 關係하는 分解된  $CO_2$  量이 많게 되기 때문이라고 생각된다. 1000°C 에서는 유지시간에 상관없이 膨脹이 8% 程度에서 停止하게 된다. 이것은 앞에서 살펴본 T. G. A. 分析結果에서 990°C 이상이 되면  $CO_2$  分解가 거의 停止하게 되고, 따라서 膨脹에 關係하는  $CO_2$  의 影響이 크게 줄어들게 된다. 그래서 1000°C 의 膨脹은 거의 일정하게 나타난다고 생각된다. 1100°C 의 膨脹은 1000°C 의 膨脹보다 7~8% 程度 더 크게 나타난다. 이것의

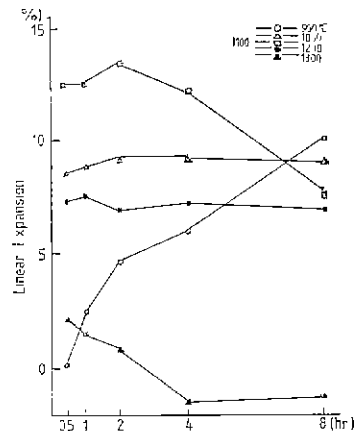


Fig. 9. Linear expansion of various holding time at each temp.

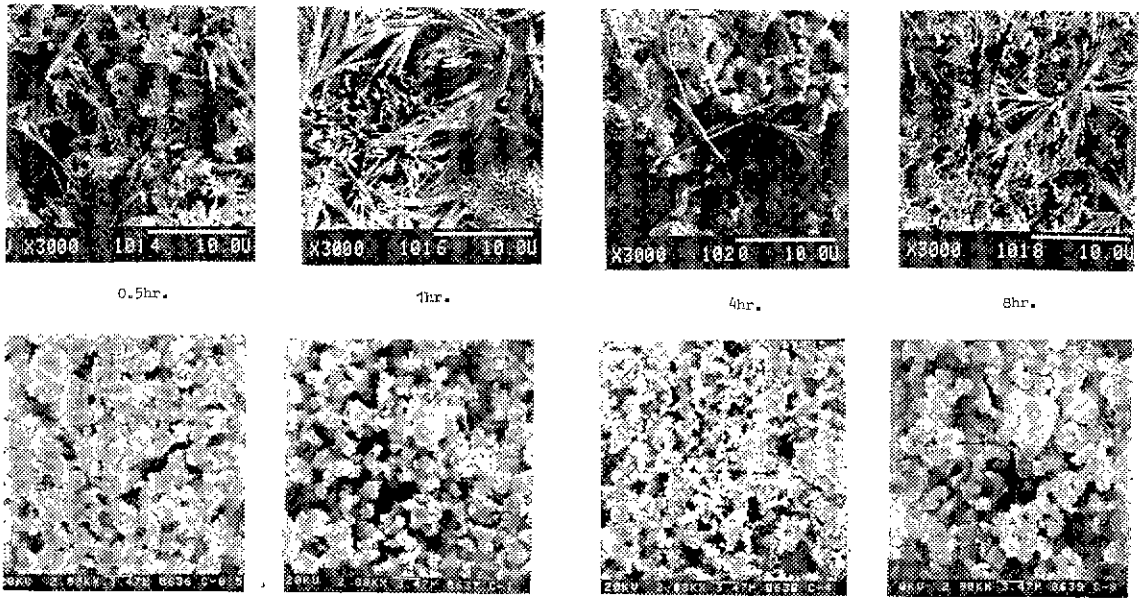


Fig. 10. Microstructure for surface and fracture of BT-5 at various holding times at 1100C

原因은 이 溫度에서는  $CO_2$  發生이 거의 停止하기 때문에  $CO_2$  發生의 影響으로 說明하기가 곤란하다.

Fig. 10은 1100°C에서 유지시간을 變化시킨 微細構造이다. 表面은 波面과 달리 Needle이 生成, 成長, 消滅되어가고 있으며, 이 과정은 膨脹, 收縮과 잘 일치하므로 Needle이 膨脹機構에 깊게 參與한다는 事實을 잘 알 수 있다.

Fig. 11은 同一試片의 윗표면, 밑면, 내부의 微細構造인데 여기서 Needle의 生成, 成長이  $CO_2$ 의 분위기에 큰 影響을 받는다는 것을 잘 알 수 있었다. 즉,  $CO_2$ 의 影響을 많이 받고, 적게 받음에 따라 long needle, short needle 形態, 그리고 球狀形態로 나타나게 된다. 이 Needle을 EDS로 分析한 結果 long needle은  $BaCO_3$  과량과  $TiO_2$  소량이 存在하고 있었고, short needle은  $BaTiO_3$ 에  $BaCO_3$  과량 첨가된 二次相  $Ba_2TiO_4$ 로 예상되나 Ba와 Ti의 에너지 Gap이 근접하여 있기 때문에 定量에 큰 문제점이 있다. 이 實驗結果로 異常膨脹의 原因중의 하나가 二次相 形成임을 알 수 있었다.

③ 成形壓의 影響

成形壓力이 膨脹에 미치는 영향은 그다지 重要하지 않다는 報告가 있으나 本 實驗에 있어서는 Fig. 12와 같이 成形壓力이 1000kg/cm<sup>2</sup>까지는 큰 影響이 없지만 2000kg/cm<sup>2</sup>에서는 부피가 60%까지 膨脹을 한다. Fig. 13과 같이 成形壓이 2000kg/cm<sup>2</sup>일때는 길이나 너비

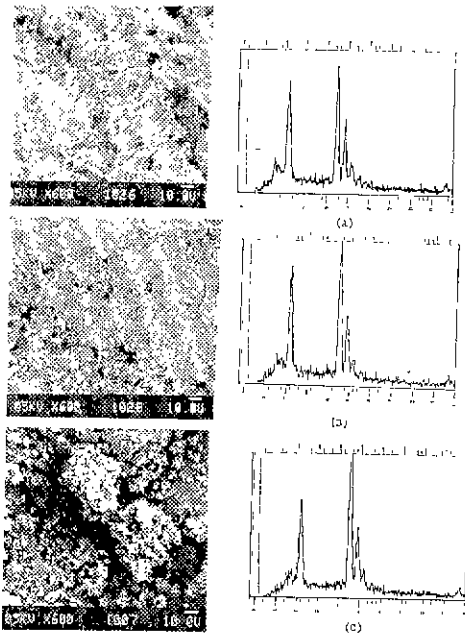


Fig. 11. Microstructure and EDS analysis of Top (A), Bottom(B), and Inter(C) in the mixture of  $TiO_2$  and  $BaCO_3$  fired at 1100C for 2hrs.

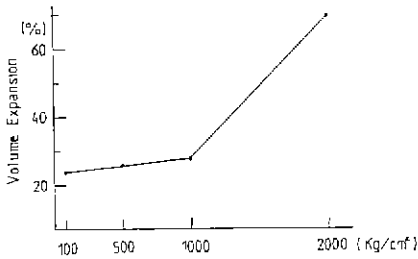


Fig. 12. The volume change for forming pressure

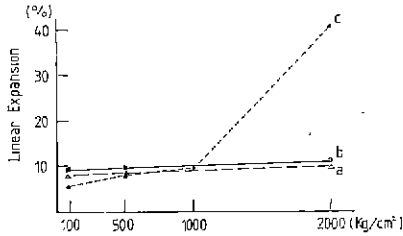


Fig. 13. Linear expansion for Width(a) Length(b), and Height(C)

방향의 팽脹은 8% 정도로 큰 影響이 없으나 두께 방향의 팽脹은 40% 정도로 큰 影響을 받게 된다. SEM을 사용하여 길이방향과 두께방향의 微細構造를 조사했으나 試料가 너무 brittle 하여 結晶의 크기變化등의 構造의 차이를 發見할 수가 없었다. SEM을 사용하여 結晶의 크기등을 測定할 수 있으면 좋은 結果를 얻을 수 있으리라 생각된다.

#### IV. 結 論

이상의 實驗에서 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다

- 1) BaTiO<sub>3</sub> 同相反應合成의 活性化 에너지는 42kcal/mole 이다.
- 2) 異常膨脹은 900°C 에서 주로 CO<sub>2</sub> 發生이 주된 原因이나 1000°C 이상에서는 未確認된 二次相 形成이 주된 原因이라고 생각된다.
- 3) 異常膨脹에 關여하는 Needle 形態의 結晶生成 및 成長은 CO<sub>2</sub> 분위기에 큰 影響을 받는다고 생각된다.
- 4) 成形壓이 膨脹에 미치는 影響은 1000kg/cm<sup>2</sup> 까지는 重要하지 않으나 2000kg/cm<sup>2</sup>에서는 影響을 받는다. 이 이상의 結果는 계속 研究中에 있다.

#### REFERENCE

1. Kiyoshi Okazaki, Ceramic Engineering for Dielectrics, 3rd. Kakugen sya(1982)
2. T. Kubo and K. Shiriki, "Chemical reaction in Solid-State III. IV" *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc.* **55**, 49~51, 137~140(1952)
3. J.A. Pask and L.K. Templeton, "Solid reaction Forming BaTiO<sub>3</sub>" *J. Am. Cer. Soc.* **42**, 212. (1959)
4. R. E. Carter, "Kinetic model for Solid-State reaction" *J. Chem. Phys.* **34**, 2010~2015(1961)
5. R. E. Carter, "Addendum Kinetic model for Solid-state reactions". *J. Chem. Phys.* **35**, 1137~1138 (1961)
6. A. Beauger and J.E. Mutin, "Synthesis reaction of meta-titanate BaTiO<sub>3</sub>" *J. Mat. Sci.* **18**, 3041~3046(1983)