

## Barium Titanate 를 固相反應으로 合成할때 隨伴하는 膨脹과 相과의 關係

李應相 · 林大永

漢陽大學校 工科學部 無機材料工學科

(1987年 2月 16日 接受)

---

### Volume Expansion and Crystal Phase in Solid-Solid Reaction of BaTiO<sub>3</sub>

Eung-Saang Lee and Dae-Young Lim

Dept. of Inorganic Materials of Hanyang Univ.

(Received February 16, 1987)

#### 요 약

BaTiO<sub>3</sub> 를 固相反應으로 合成할 경우 900°C~1100°C 사이에서 膨脹이 일어난다. 이 膨脹의 原因을 究明하기 위해서 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 粉末을 mole比 1:1로 調合한후 燒成雰圍氣를 바꾸어 800°C~1300°C 사이에서 實驗을 하였다. 그후 X-ray, SEM 등을 利用하여 結晶相의 變化 및 微細構造를 檢討하였다.

實驗結果는 다음과 같다.

1. 膨脹에 關係가 있는 相은 二次相인 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 이었다.
2. Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 의 生成은 燒成雰圍氣의 影響을 많이 받는다.
3. BaTiO<sub>3</sub> 를 合成하는 도중에 일어나는 結晶相의 變化와 膨脹의 關係를 model 을 만들어 說明하였다.

#### ABSTRACT

When barium titanate was synthesized in solid-solid reaction the abnormal expansion occurred from 900°C to 1100°C. The equi-molecular mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> was sintered from 800°C to 1300°C on the condition of air, vacuum and CO<sub>2</sub> atmosphere.

After that the specimens were tested closely with XRD, Dilatometer, SEM and EDS.

The result indicated that;

1. The crystal phase which was concerned with expansion of BaTiO<sub>3</sub> was Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> as the intermediate crystal phase.
2. The formation of Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> was affected by the firing atmosphere.
3. The expansion occurred when BaTiO<sub>3</sub> changed to Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and pore also expanded by the expansion of BaTiO<sub>3</sub> body just as the model of expansion.

### 1. 序 論

BaTiO<sub>3</sub>는 높은誘電率을 갖고있고 물에 溶解되지 않으며 熱에도 安定한 電子材料로서 現在 B.L.C.(Barrier Layer Condenser)나 M.L.C(Multi Layer Condenser)의 主된 材料이며 壓電性이 있어서 壓電體로서도 널리 利用되고 있는 材料이다.<sup>1),2)</sup> 이와같은 BaTiO<sub>3</sub> 材料를 BaCO<sub>3</sub>나 TiO<sub>2</sub>의 混合物로서 合成할 경우 900°C~1100°C 사이에서 急激한 膨脹이 일어난다. 이 膨脹에 對해서 몇편인가 發表가 되었지만 BaCO<sub>3</sub> 分解로 인한 CO<sub>2</sub> 發生으로만 說明되어 있고<sup>3),4)</sup> 重要한 固相反應과 關聯된 研究가 進行된 바 없다. 따라서 本研究은 이 膨脹의 原因에 對해서 反應도중에 隨伴하는 結晶相의 變化와 組織의 變化를 關聯시켜 檢討하였다.

### II. 實驗方法

本 實驗에 使用한 原料는 高純度 BaCO<sub>3</sub> (日本化學, No. 51001-01, 99.85%, 2~5 μm)와 Rutile粉末(國產化學, No. E 117795, 96.4%, 0.3~1 μm)이다. 이들 原料를 等mole比로 取하여 isopropyl alcohol과 함께 24時間동안 充分히 混合한후 乾燥하였다. 成形은 靜水壓 press를 使用하여 1000kg f/cm<sup>2</sup>의 壓力에서 行하였다. 이 成形體를 試片으로 하여 T. G.와 Dilatometer를 利用하여 連續的인 膨脹實驗을 하였다. 燒成實驗은 試片이 反應도중 CO<sub>2</sub> gas를 發生시키므로 燒成 雰圍氣를 變化시켜, 空氣中, 眞空中(10<sup>-2</sup> Torr)과 CO<sub>2</sub> 中(1 atm)의 3 가지 條件에서 하였다. 燒成溫度는 800°C~1300°C까지 100°C 간격으로 各各을 最高溫度로 하여 2時間 維持시킨후 爐內에서 自然冷却시켰다. 그 후 X-ray와 電子顯微鏡을 使用하여 生成된 結晶相과 微細構造를 觀察하였다.

### III. 結果 및 考察

#### III-1. Dilatometer 에 의한 線膨脹率과 結晶相

Fig. 1에 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 等 mole比 混合物의 成形體의 連續的인 膨脹收縮을 나타냈다. 이때 昇溫速度는 10°C/min이었다. 800°C까지는 約 2%의 比較的 작은 線膨脹을 나타내나 800°C 이상에서는 急激한 膨脹을 일으키고 1150°C에서 最高 9%에 이른다. 그이 후 더욱더 溫度가 높아지면 收縮이 일어난다. 比較的 낮은 溫度인 800°C미만에서 일어나는 膨脹의 原因은 BaCO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> → BaTiO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 또는 2BaCO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> → Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>+2CO<sub>2</sub>의 固相反應에 의해 發生되는 CO<sub>2</sub>의 影響이라고 생각되나, CO<sub>2</sub>의 發生이 停止하는 1000°C 이상에서의 膨脹은 結晶相의 變化에 의한 것으

로 생각이 된다.<sup>7), 8)</sup> Fig. 2는 等 mole比 混合物의 成形體를 溫度를 上昇시키면서 測定한 結晶相의 變化이다. 이때 昇溫速度는 10°C/min이었다. BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 peak는 800°C 부근에서 減少하기 시작해서 1075°C 부근에서 사라진다. BaTiO<sub>3</sub>의 peak는 900°C 부근에서 生成하기 시작해서 1050°C까지 急激한 生成을 보이며 그 以上の 溫度에서 完滿한 生成을 나타낸다. 中間生成物인 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 peak는 BaTiO<sub>3</sub>의 peak보다 50°C정도 낮은 溫度인 850°C 부근에서 生成을 시작하고, 1050°C에서 最大로 生成된후 BaCO<sub>3</sub> peak가 사라지면서 減少한다. 結晶相의 變化와 線膨脹을 關連해서 檢討하면 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 生成과 消滅이 反應中에 일어나는 膨脹收縮과 잘 一致하고 있다.

#### III-2. 雰圍氣 燒成時의 體積膨脹과 結晶相

燒成雰圍氣를 變化시켜 800°C~1300°C까지 100°C

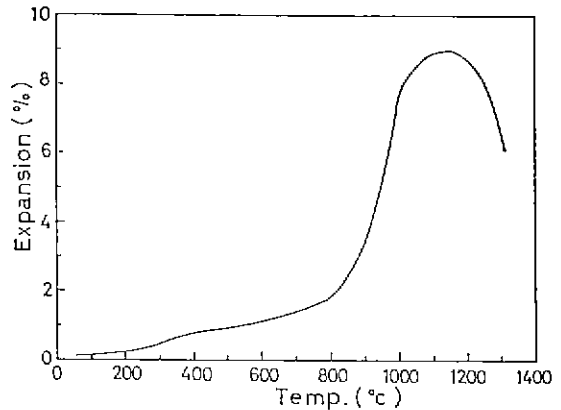


Fig. 1. Abnormal expansion of equimolecular mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>.

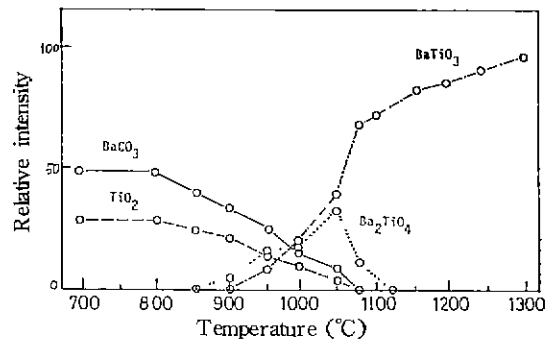


Fig. 2. X-ray relative intensity of equimolecular mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> at elevating temperature.

간격으로 各各의 溫度를 最高溫度로 하여 2時間 維持시킨후 體積膨脹과 結晶相의 關係를 檢査하였다.

Fig. 3은 空氣中에서 燒成시킨 것으로 全般的으로 線膨脹과 같은 傾向을 보이고 있다. 體積膨脹은 800°C에서 11%이고, 1000°C에서는 32%까지 膨脹하고 이 以上 燒成溫度가 높아지면 膨脹이 減少한다. 이때 結晶相의 變化는 BaCO<sub>3</sub>가 1000°C 부근에서 消滅하지만 TiO<sub>2</sub>는 1100°C 以上까지 殘存한다. BaTiO<sub>3</sub>는 900°C 以前에서 生成을 시작하여 1000°C에서 生成量이 增加하고 있다. 中間生成物인 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 800°C 부근에서 生成을 시작하고 1000°C에서 最大로 生成하고 그후 減少한다.

Fig. 4는 眞空中에서 燒成시킨 것으로 800°C에서 18%의 體積膨脹을 보이고 900°C에서 30%의 最大 體積膨脹을 나타낸다. 燒成溫度가 더욱더 높아지면 收縮을 하고 1300°C에서 12%까지 減少한다. 眞空中에서 燒成시킴에 結晶相의 變化는 BaCO<sub>3</sub>가 900°C, TiO<sub>2</sub>가 1000°C 부근에서 消滅하고 BaTiO<sub>3</sub>는 急激히 增加하고 있다. Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 800°C보다 낮은 溫度에서 生成되어 900°C에서 最大로 生成한후 減少한다.

Fig. 5는 CO<sub>2</sub> 雰圍氣에서 燒成한것으로 이때 體積膨脹이 작게되며 900°C에서 2%, 1000°C에서는 13%까지 膨脹을 하나 空氣中과 眞空中에서 燒成한 것과 比較하면 상당히 작게 膨脹을 한다. 이때의 結晶相의 變化는 BaCO<sub>3</sub>가 1200°C까지 殘存하나 BaTiO<sub>3</sub>의 生成은 크게 抑制받으며 生成量도 크게 줄어든다. X-ray의 結果에서 生成相과 膨脹의 關係를 살펴보면 BaCO<sub>3</sub>는 거의 消滅하고 BaTiO<sub>3</sub>의 生成이 急增하기 시작하며 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 最大로 生成된다. 그러므로 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 生成過程이 膨脹의 原因과 깊은 關係가 있다.

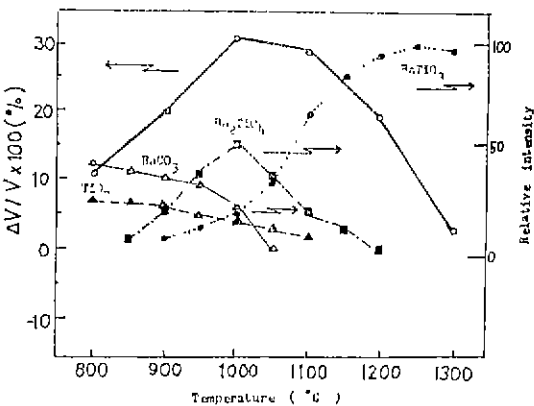


Fig. 3. Volume expansion and change of crystal phase of sample sintered in air atmosphere.

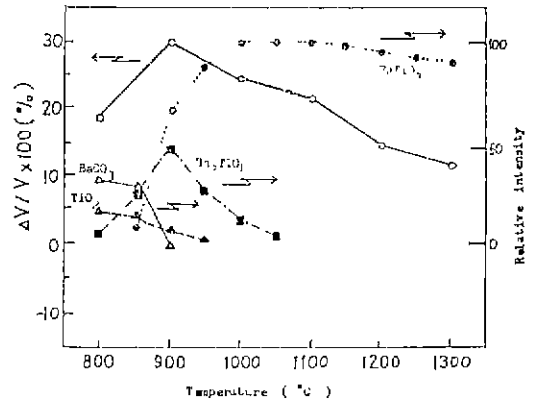


Fig. 4. Volume expansion and change of crystal phase of sample sintered in vacuum atmosphere.

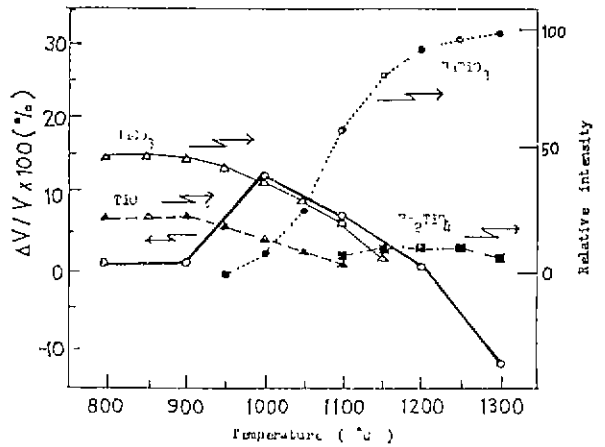


Fig. 5. Volume expansion and change of crystal phase of sample sintered in CO<sub>2</sub> atmosphere.

Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 生成式은 2BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> → Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + 2CO<sub>2</sub>의 式과 일련 BaTiO<sub>3</sub>가 生成된후 BaCO<sub>3</sub>와 反應하여 生成되는 式 즉 BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> → BaTiO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> + BaCO<sub>3</sub> → Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>의 式이 있다. 本實驗에서는 反應이 빨리 進行되는 空氣中과 眞空中에서는 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>가 먼저 生成되고, 反應이 늦어지는 CO<sub>2</sub> 中에서는 BaTiO<sub>3</sub>가 存在하다가 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 生成시킨다. 그러므로 BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> → BaTiO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>의 反應이 먼저 일어나고 實驗條件에 의해서 BaTiO<sub>3</sub> + BaCO<sub>3</sub> → Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>의 反應速度가 調節된다고 생각된다. 이것은 KATO 등이 發表한 論文과도 잘 一致하고 있다.<sup>(5),6)</sup>

### III - 3. 微細構造

Fig. 6은 各 燒成雰圍氣에서 最大膨脹을 일으킨 試片의 微細構造이다. 空氣中과 眞空中에서 燒成한 試

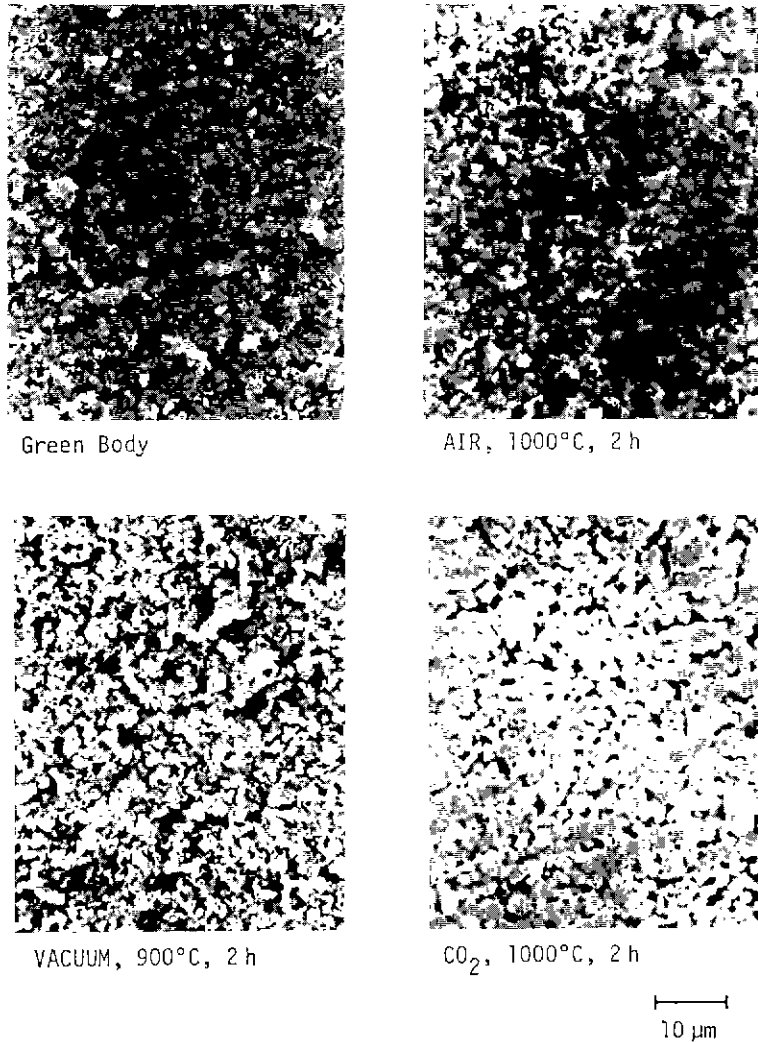


Fig. 6. SE micrographs of specimens showing the maximum expansion in various atmosphere.

片은 큰 pore가 形成되었으나 CO<sub>2</sub> 중에서 燒成시킨 試片은 形成된 pore가 작다. 成形體는 理論 density의 約 50% 정도로 porous하기 때문에 反應도중 CO<sub>2</sub>가 發生되더라도 試片의 組織을 크게 變化시키지 않고, 試片의 外側으로 脫氣가 可能하다. 그러므로 空氣中과 眞空中에서 最大膨脹을 일으켜 變化된 微構造는 CO<sub>2</sub>의 發生의 影響보다 앞서 考察했던 것처럼 結晶相의 變化 즉 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 生成過程의 影響이라고 생각된다.

Fig. 7은 큰 pore의 形成과 試片의 膨脹을 잘 보여 주고 있다. 眞空中에서 燒成한 試片의 微構造이다. 800°C에서 2時間 燒成한 경우 BaCO<sub>3</sub> 주변에 pore가 生

成을 시작한다. 900°C에서 最大膨脹을 한 試片은 큰 pore가 生成되고 BaCO<sub>3</sub>가 pore 안에 조금 남는다. 더욱 높은 溫度에서는 pore가 收縮을 한다. BaCO<sub>3</sub>가 차지했던 영역은 큰 pore로 남게되며 이것은 反應中에 pore가 膨脹하는 것이 아니라 素地의 膨脹에 의해서 pore가 넓혀진 것을 알 수 있다.

#### III - 4. 膨脹의 model

反應도중 예상되는 膨脹機構를 Fig. 8에 나타내었다. 첫번째 BaCO<sub>3</sub>가 TiO<sub>2</sub>와 BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> → BaTiO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> — ①의 反應式에 의하여 BaTiO<sub>3</sub>를 生成한다.

BaCO<sub>3</sub>는 粒子로부터 계속 확산하고 BaTiO<sub>3</sub>

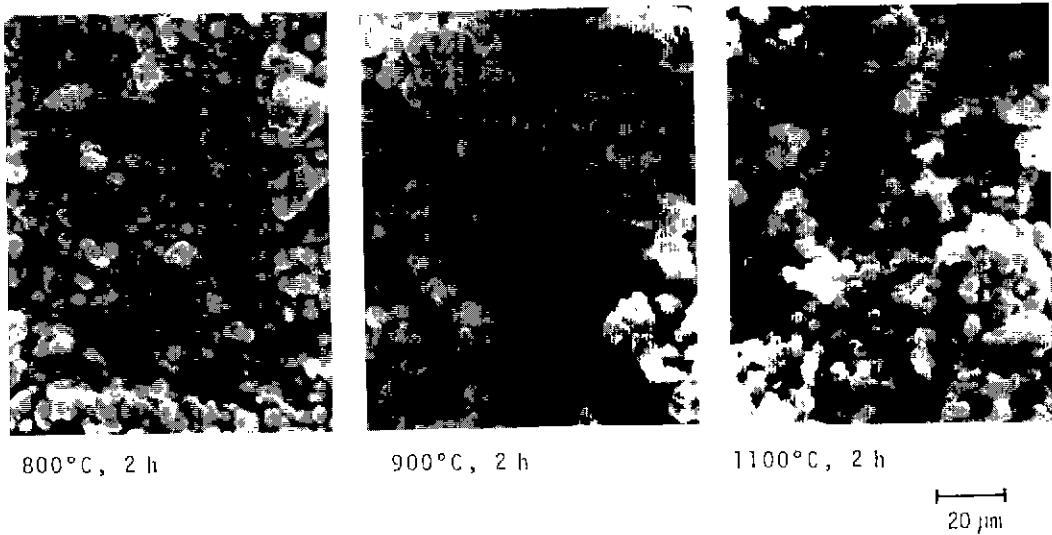


Fig. 7. Large pore formation of equimolecular mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in vacuum atmosphere sintering.

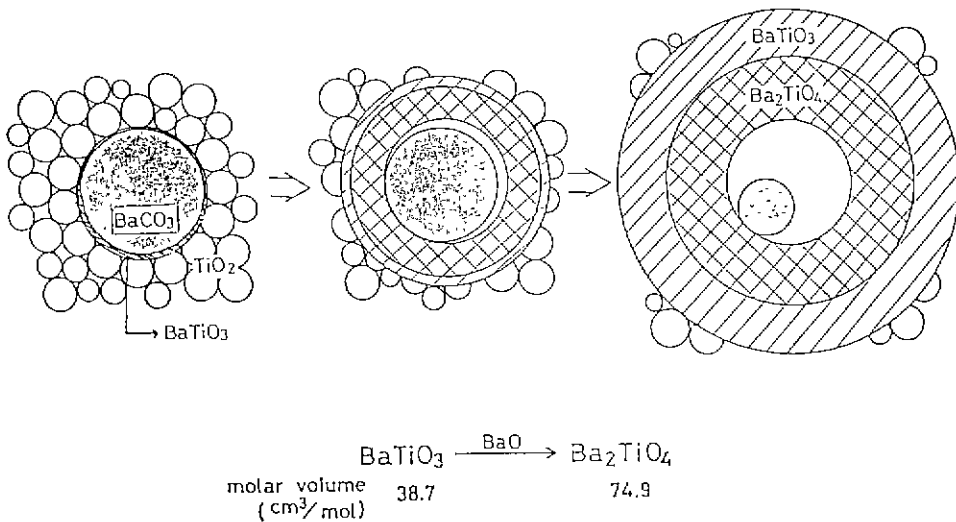


Fig. 8. Schematic expansion model.

+ BaCO<sub>3</sub> → Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> - ②의 反應式에 의해 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>로 生成된 BaTiO<sub>3</sub>가 바뀌면서 molar volume이 2배가 되어 急激한 膨脹을 일으키고 이 反應이 반복되면서 膨脹은 계속 일어나며 反應초기에 상당량의 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>가 生成된다. 두번째 상당량 生成된 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 바깥쪽에 있는 TiO<sub>2</sub>와 反應하여 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> → 2BaTiO<sub>3</sub> - ③의 反應式에 의해 BaTiO<sub>3</sub>가 生成된다. 이 BaTiO<sub>3</sub>는 BaCO<sub>3</sub>의 粒子로부터 BaCO<sub>3</sub>

가 확산되는 거리가 멀기때문에 ②式에 의해 곧 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>가 되지 않고 Layer로 存在한다. 세번째 反應이 進行될수록 BaTiO<sub>3</sub> Layer는 두꺼워진다. 계속해서 BaCO<sub>3</sub>는 확산하게 되고, 生成된 BaTiO<sub>3</sub>가 ②式에 의해 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>로 될때 molar volume이 2배로 되어 素地가 膨脹하게 되며 素地의 膨脹에 의해 BaCO<sub>3</sub>의 粒子가 차지했던 pore도 넓혀진다고 생각된다. 이 反應은 CO<sub>2</sub>의 發生을 同伴하고 있으나 發生된 gas는

기공을 통해 쉽게 脫氣되고 組織을 變化시키지 않는다. 그러므로 組織을 變化시키는 膨脹의 原因은  $Ba_2TiO_4$ 의 生成에 關여된 結晶相의 變化에 의한 것으로 보는 것이 타당하다고 생각된다.

#### IV. 結 論

1.  $BaTiO_3$ 를 固相으로 合成할 경우 일어나는 膨脹에 關여되는 相은 中間生成物인  $Ba_2TiO_4$ 이다.
2.  $Ba_2TiO_4$ 의 生成은 實驗條件과 燒成雰圍氣의 影響을 많이 받는다.
3. 膨脹의 機構는  $Ba_2TiO_4$ 가 生成될때 molar volume 차로 인해 素地가 膨脹하며 이 素地의 膨脹이 pore를 넓혀주는 作用을 한다.

#### REFERENCE

1. Kiyoshi Okazaki, Ceramic Engineering for Dielectrics, 3rd. (1983).
2. Hamano, Fine Ceramic Hand Book, (1984).
3. Kiyoshi Okazaki, "On the Sintering Process of Barium Titanate Ceramics Especially on the Libration  $CO_2$  from the Raw Mix at High Temperature", *J. Ceram. Assoc. Japan.*, **66**(3) p. 59-65 (1965).
4. Kiyoshi Okazaki, "Anomalous Expansion in the firing Process of Piezoelectric Ceramics Containing  $PhO$ ", *J. Ceram. Assoc. Japan.*, **73**(1), p. 117-124 (1965).
5. Beanger, A, Matin, J.C., Niepce, J.C., "Role and behavior of Orthotitanate Barium Titanate During the Processing of  $BaTiO_3$  Based Ferroelectric Ceramic", *J. Mater. Sci.*, **19**(1) p. 195-201 (1984).
6. 久保雄一郎, 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), p. 847 ~ 853 (1967).
7. 李應相, 林大永, "Barium Titanate를 固相反應으로 合成할때 일어나는 異常膨脹에 關한 研究", *韓國窯業學會誌*, **22**(6), p. 9 ~ 14 (1985).
8. 李應相, 林大永, "Barium Titanate를 固相反應으로 合成할때 膨脹에 影響을 주는 雰圍氣燒成에 關한 研究", *韓國窯業學會誌*, **23**(4) p.41~46(1986).