

BaTiO₃세라믹스에서 Ba/Ti비 변화에 따른 소결거동 및 비정상 입자성장에 대한 연구

최종선 · 김호기

한국과학기술원 재료공학과

Study on the Sintering Behavior and Abnormal Grain Growth with Ba/Ti ratio variation of BaTiO₃ Ceramics

Jong Sun Choi and Ho Gi Kim

Dept. of Materials Science and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701

요 약 BaTiO₃세라믹에서 미세구조를 조절하기 위하여 Ba/Ti비 변화에 따른 소결거동 및 비정상 입자성장에 대하여 연구하였다. 본 연구에서 사용한 BaTiO₃분말은 BaCO₃와 TiO₂를 이용하여 일반적인 고상반응법으로 제조하였다. Ba/Ti비가 감소할수록(과잉 TiO₂가 증가할수록)소결 시작온도가 낮아졌으며 치밀화가 증진되었다. 이것은 과잉 TiO₂양이 증가할수록 하소된 분말의 크기가 감소되었기 때문으로 판단되며, 공용액상 형성으로 인한 액상소결에 의한 것이 아님을 알 수 있었다. 또한 과잉 TiO₂양이 증가할수록 입자성장이 강력하게 억제 되었으며, 이는 Ti-rich 이차상이 입자성장을 억제시킴을 의미한다. 따라서 이러한 이차상의 불균일한 분포로 인하여 비정상 입자성장이 일어나는 것으로 판단되었다.

Abstract In order to control the microstructures, the sintering behavior and abnormal grain growth with Ba/Ti ratio variation of BaTiO₃were investigated. The BaTiO₃powders used in this study were prepared by conventional calcination of BaCO₃ and TiO₂. The onset temperatures of the sintering were lowered and the densification was enhanced with increasing amounts of TiO₂excess. These results are because of decrease of calcined particle sizes. A eutectic melt above temperature of 1320°C did not assist the densification. Grain growth was strongly inhibited with increasing amounts of TiO₂ excess. The inhibition of grain growth caused abnormal grain growth due to inhomogeneous distribution of Ti-rich second phase.

1. 서 론

BaTiO₃세라믹에서 Ba/Ti비는 미세구조에 큰 영향을 주는 것으로 잘 알려져^{1,2)}있으며, 이러한 미세구조 변화는 BaTiO₃세라믹의 전기적 특성에 직접 영향을 주기 때문에 Ba/Ti비에 따른 소결거동, 입자성장에 대한 연구는 매우 중요하다.

BaTiO₃세라믹에서 과잉 TiO₂인 경우 소결이 촉진되는 것으로 알려져^{3,4)}있으나 그 원인에 대해서는 아직 명확한 설명이 되어있지 않다. Mostaghaci등은³⁾ 과잉 TiO₂가 불순물로 존재하는 SiO₂, Al₂O₃등과 반응하여 공용액상 형성온도인 1320°C보다 훨씬 낮은 1240°C에서 액상을 형성할 수 있으므로 과잉 TiO₂가 증가할수록 치밀화가

촉진되었을 가능성이 있다고 주장하였다. 한편 Jonker등은⁴⁾1320°C에서 형성되는 액상으로 인하여 소결이 촉진된다고 보고하고 있으나, 1320°C 이하에서도 치밀화가 증진되므로 타당성 있는 설명이 되지 못한다.

BaTiO₃세라믹에서 비정상 입자성장은 쉽게 관찰되지만^{5,6)}그 원인은 정확하게 밝혀져 있지않다. 비정상 입자성장의 원인에 대해 Ti-rich액상이 반드시 존재하는 조건에서 용해-재석출의 과정에 의하여 일어난다는⁵⁾주장에 반하여, 최근의 보고에⁶⁾의하면 공용온도 이하의 온도에서도 고체확산의 과정으로 비정상 입자성장이 일어나는 것으로 관찰되었다. Schmelz등은⁷⁾이러한 비정상 입자성장이 twin과정에 의해 시작된다고 주장하였다. 그

들은 (111)twinning plane에서 re-entrant angle이 형성되므로 twin이 일어나지 않은 입자보다 planar nucleation의 확률이 높기 때문에 이 방향으로 입자가 빨리 성장하여 plate-like형상의 비정상 입자성장이 일어난다고 주장하였다. 이러한 주장의 근거는 공융온도 이하에서 장시간 소결시 plate-like형상으로 성장한 큰 입자에는 항상 (111)twin이 존재하고 있기 때문이지만 이러한 (111)twin은 비정상적으로 성장한 큰 입자에만 존재하는 것이 아니며 정상입자성장이 일어난 작은 입자에서도 잘 관찰되므로 타당한 설명이 되지 못한다.

본 연구에서는 Ba/Ti비에 따른 소결거동의 변화 원인을 규명하기 위하여 하소된 분말의 morphology와 이차상을 관찰하였으며, 비정상 입자성장의 원인을 규명하기 위하여 Ba/Ti비와 소결 조건을 변화시켜 미세구조를 관찰하였다.

II. 실험 방법

1. 소결체 제조

본 연구에서 사용된 BaTiO₃분말은 99.9%의 BaCO₃와 TiO₂분말을 이용하여 고상반응법으로 제조하였다. Ba/Ti비는 0.995에서 0.970까지(0.5-3mol% 과잉 TiO₂)변화 시켰으며 1200°C에서 2h동안 공기중에서 하소하였다. 소결체의 제조공정은 일반적인 요업체의 제조 공정을 따랐으며 binder의 영향을 제거하기 위하여 binder를 사용하지 않고 120 MPa의 정수압으로 성형을 하였다. 소결온도는 1240°C-1400°C까지 변화시켰으며 소결시간은 0h(소결온도 도달즉시 로빙을 의미)에서 100h까지 변화시켜 실험을 행하였다.

2. 분석

치밀화의 전 과정을 연속적으로 관찰하기 위하여 dilatometer를 사용하였으며, dilatometer의 승온속도는 소결조건과 같은 5°C/min였으며 1400°C까지 온도를 올리면서 측정 후 1400°C에서 1h유지하면서 계속 측정하였다. Ba/Ti비에 따른 이차상의 변화를 관찰하기 위하여 하소된 분말을 X-ray회절분석하였다. 일반적인 X-ray회절 조건에서는 이차상의 양이 매우 적기 때문에 검출이 불가능하므로 high power(100kV, 40mA)로 0.2°(2θ)/min의 매우 느린속도로 scan하여 23-32°(2θ)구간에서 분석을 하였다. 미세구조의 관찰은 소결체의 표면과 절단면을 연마하여 주사전자현미경(SEM) 및 광학현미경으로 관찰하였다. 이차

상의 관찰은 고분해능의 투과전자현미경(high resolution TEM)을 이용하여 소결체의 입계를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Ba/Ti비에 따른 소결거동

그림 1은 온도와 1400°C에서의 시간변화에 따른 수축곡선을 나타내며 Ba/Ti비 변화에 따라 소결 거동이 달라짐을 잘 보여주고 있다. 과잉 TiO₂

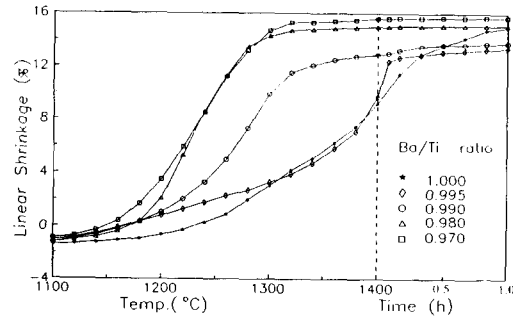


Fig. 1. Dilatometric curves of BaTiO₃ during heating to isothermal sintering at 1400°C (with Ba/Ti ratio variation).

양이 2mol%까지 증가할수록 (Ba/Ti비 감소)소결 시작온도가 내려가며 소결이 더욱 촉진되며, 2 mol%이상으로 첨가되면 더 이상의 소결촉진은 일어나지 않음을 알수있다. BaTiO₃는 과잉 TiO₂와 반응하여 1320°C부근에서 공융액상(eutectic melt)을 형성하는 것으로²⁾ 잘 알려져 있다. 따라서 과잉 TiO₂의 조성인 경우 1320°C이상에서 소결할 경우 액상형성으로 인하여 치밀화가 증진된다고 많은 연구자들이 보고하였다¹⁾. 그러나 그림 1에서 보여지듯이 액상형성에 의하여 치밀화가 증진된 것이 아님을 알 수 있다. 즉, 과잉 TiO₂조성인 시편의 경우 공융액상 형성온도 이하인 1300°C에서 이미 소결이 완료 되었으며, 과잉 TiO₂가 없는 시편의 경우는 1400°C에서도 소결이 계속 진행되고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 과잉 TiO₂에 의한 소결촉진 현상은 액상소결에 의하여 촉진되는 것이 아님을 보여준다. 오히려 액상이 존재하는 1320°C이상에서 소결한 경우 액상에 의한 입자성장 촉진으로 입내에 많은 기공들이 포획되어 더 이상의 치밀화가 어려운 것으로 관찰되었다(그림 2).

과잉 TiO₂에 의한 소결촉진 현상에 대해 Mostaghei 등은³⁾ 과잉 TiO₂가 불순물로 존재하는

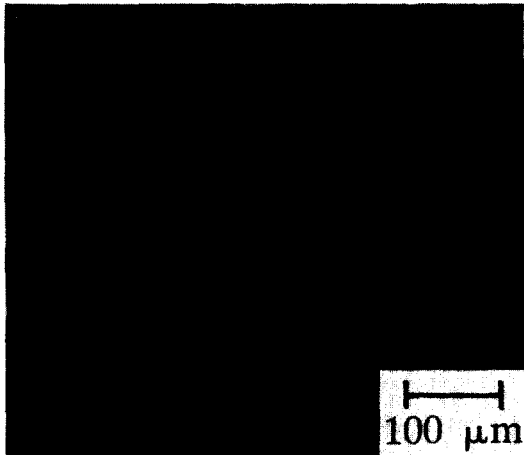
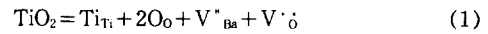


Fig. 2. Microstructure of Ba/Ti=0.990 specimen sintered at 1400°C for 1h.

SiO₂, Al₂O₃등과 반응하여 1240°C근방에서 액상을 형성하기 때문이라고 주장하였으나 본 실험에서 불순물을 분석해본 결과 SiO₂는 40ppm이하로 검출되었으므로 소결촉진 현상을 불순물로 인한 액상형성 때문이라고 설명하는 것은 타당하지 않다. 또한 TiO₂가 BaTiO₃에 고용이 될 경우 다음 식 (1)과 같이 Ba vacancy와 O vacancy를 형성하며



로 diffusivity가 증가하여 소결이 촉진되었다고 볼 수도 있으나 Sharma등의⁹⁾실험결과에 의하면 TiO₂는 0.1mol%이하의 극미량만 BaTiO₃에 고용이 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 과잉 TiO₂영역은 모두 고용한계를 벗어나므로 과잉 TiO₂가 증가할수록 소결이 촉진되는 현상은 defect model로도 설명이 잘 되지 않는다.

따라서 과잉의 TiO₂에 의해 소결이 촉진되는

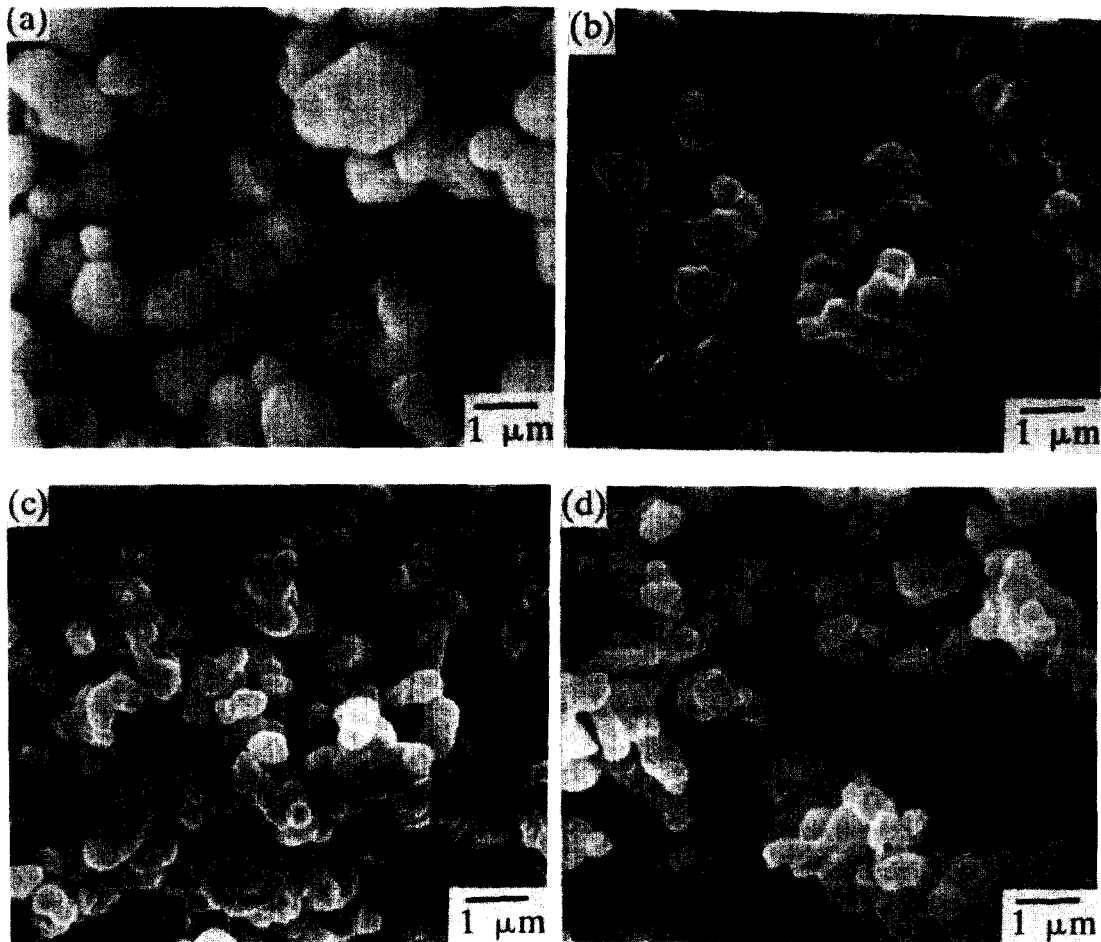


Fig. 3. SEM photographs of BaTiO₃powders calcined at 1200°C for 2h in air.(a)B/T=1.000, (b)0.990, (c)0.980, and (d)0.970

원인을 규명하기 위하여 하소된 분말의 morphology를 SEM으로 관찰하였으며 이차상의 존재여부를 X-ray 회절분석으로 관찰하였다. 그림 3에서 보듯이 과잉의 TiO_2 양이 증가할수록 하소된 분말의 크기가 감소함을 알 수 있다. 즉, 고상반응 과정에서 $BaTiO_3$ 자체 분말보다 큰 molar volume을 갖는 이차상이 형성될 경우 입자간에 stress가 유발되어 작은 입자로 쉽게 분쇄될 가능성이 있다. 그림 4는 $1200^\circ C$ 에서 2h 하소 후 측정된 X-ray 회절 peak을 보여준다. $BaTiO_3$ 계에서 이차상에 대한

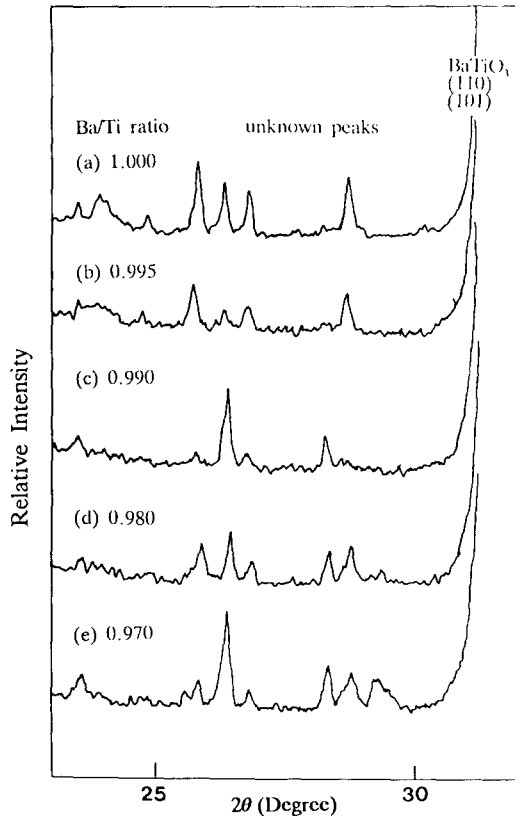


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $BaTiO_3$ powders calcined at $1200^\circ C$ for 2 h in air (with Ba/Ti ratio variations).

연구 보고는 많이 되고 있으나 아직 정확한 반응 기구는 밝혀져 있지 않다. 일반적으로 잘 알려진 이차상으로는 Ba_2TiO_4 , $BaTi_2O_5$, $BaTi_3O_7$, $BaTi_4O_9$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 등이 보고되고¹⁰⁻¹³⁾ 있으나 본 실험에서 관찰된 X-ray 회절 피크들은 이러한 이차상이 아닌 것으로 확인되었으며, 소결후에도 존재하는 매우 안정된 상임을 알 수 있었다. 그림 4에서 나타나는 peak들은 모두 이차상이며 불행히도 아직

까지 어떤상인지 확인이 되지 않고 있지만 Ba/Ti 비에 따라 이차상들의 조성 및 상대적 양이 달라짐을 알 수 있다. 따라서 과잉 TiO_2 양이 증가함에 따라 소결이 촉진되는 현상은 하소분말의 크기가 감소하여 activity가 증가한 것도 한 원인이 됨을 알 수 있었다.

2. 비정상 입자성장

$BaTiO_3$ 세라믹에서 비정상 입자성장은 쉽게 관찰할 수 있으며, 두가지 모양의 입자가 관찰 된다고 보고되고 있다^{5,6)}. 즉 공용액상 형성 온도 ($1320^\circ C$) 이상에는 polygonal 형태를 갖으며 공용액상 온도 이하인 $1250^\circ C$ 정도의 낮은 온도에서 장시간 소결할 경우에는 plate-like 형태의 비정상 입자 성장이 관찰된다고 보고되고 있다. 그러나 본 실험 결과에서는 이러한 두가지 형태의 비정상 입자성장은 소결 온도에 의해서도 변화되지만 Ba/Ti 비변화에 의해서도 변하는 것을 확인하였다. 그림 5는 $1240^\circ C$ 에서 100h 소결했을 때의 미세구조 사진이다. 과잉 TiO_2 가 0.5mol%인 경우는 비정상 입자성장이 일어나지 않았으나, 과잉 TiO_2 가 1mol%, 2mol%일 때는 비정상 입자성장이 일어났다. 그러나 과잉 TiO_2 가 3mol%일 경우에는 비정상 입자성장이 일어나지 않았다. 그림 6은 그림 5의 (b)와 (c)의 matrix 입자에 해당하는 미세구조로 matrix 입자의 크기도 달라짐을 보여준다.

과잉 TiO_2 양이 0.5mol%인 경우는 앞의 그림 1에서 알 수 있듯이 소결이 매우 느리게 진행되므로 큰 입자성장이 일어나지 못하였으며, 이차상에 의한 입자성장 억제 효과 보다는 pore drag에 의한 입자성장 억제 효과가 우세하여 정상 입자성장이 일어난 것으로 판단된다. 그러나 과잉 TiO_2 가 1 mol%, 2mol%인 경우는 Ti-rich 이차상이 입자성장을 억제하기 때문에 비정상 입자성장이 일어난 것으로 판단된다. 이러한 이유는 그림 6에 나타나듯이 matrix 입자의 크기가 과잉 TiO_2 가 증가할수록 감소하는 것으로 부터 알 수 있다. 그리고 과잉 TiO_2 가 3mol%인 경우는 이차상에 의한 입자성장 억제 효과가 더욱 크기 때문에 비정상 입자성장이 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있다. 즉 $BaTiO_3$ 입자의 입계 (grain boundary)에 존재하는 Ti-rich 이차상이 입자성장을 억제시킴을 알 수 있으며, 이러한 이차상이 시편내에 균일하게 분포하지 못하기 때문에 입자성장이 억제되지 않는 몇몇 입자만 크게 성장한 것으로 판단된다. 또한 그림 5의 (b)와 (c)를 비교하여 보면 큰 입자들

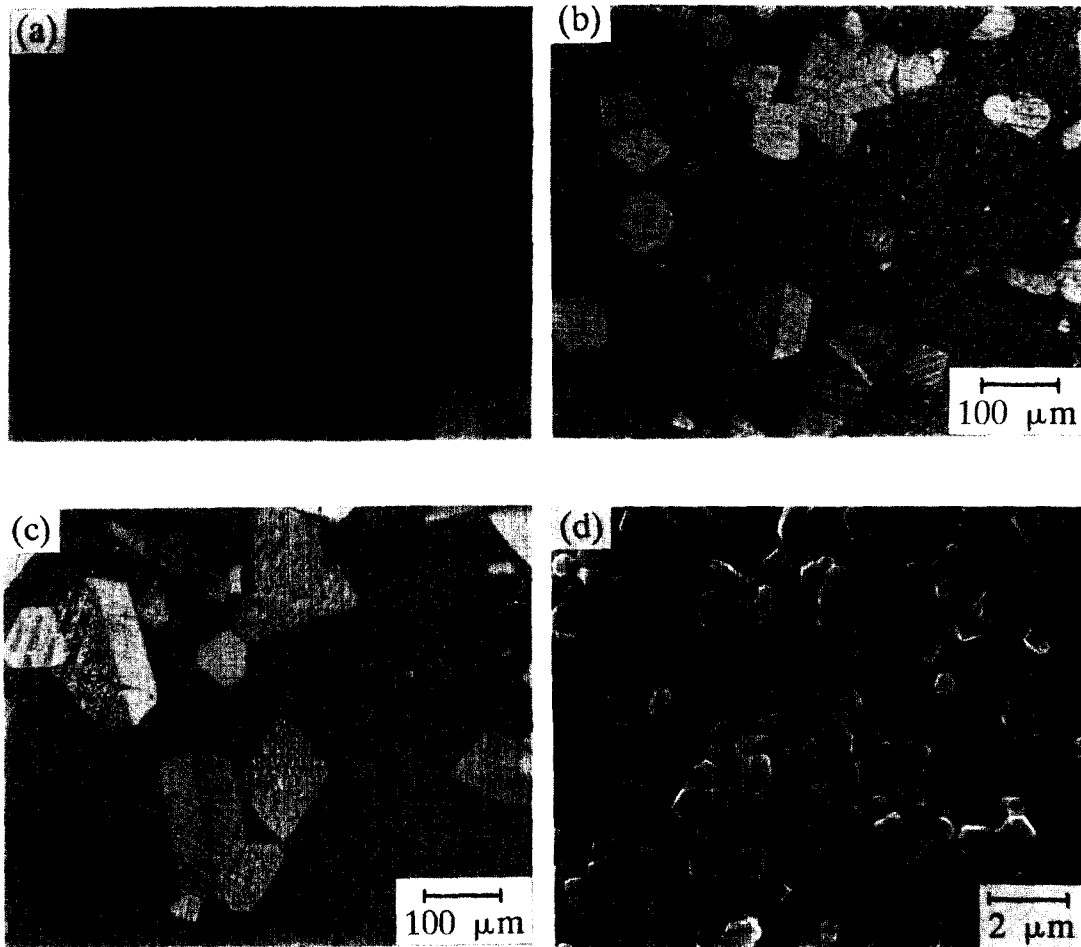


Fig. 5. Microstructures with Ba/Ti ratio variation of BaTiO₃ ceramics sintered at 1240°C for 100 h.
 (a)B/T=0.995, (b)0.990, (c)0.980, and (d)0.970

의 모양도 약간 달라졌음을 알 수 있다. 이러한 현상은 입계에 존재하는 이차상의 조성이 달라졌을 가능성이 크며, 주사투과전자현미경(STEM)을 통한 보다 정밀한 분석이 필요하다.

그림 7은 과잉 TiO₂가 1mol%인 조성을 1300°C에서 소결시간을 변화시켜 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 이 온도에서는 입자성장 할 수 있는 구동력이 증가하고, 이차상의 양이 적기 때문에 입자들이 균일하게 성장하였다. 즉 이차상에 의한 입자성장 억제 효과가 없음을 알 수 있다. 반면, 과잉 TiO₂가 더욱 많은 3mol%과잉인 경우는 1300°C에서도 이차상에 의해 입자성장이 억제되고 있다. 그림 8은 과잉 TiO₂가 3mol%인 조성을 1280°C와 1300°C에서 소결한 시편의 미세구조 사

진이다. 이 조성은 그림 5의 (d)에서 알 수 있듯이 1240°C에서 100h 소결하여도 입자성장이 거의 일어나지 않았지만 1280°C에서는 이차상에 의한 입자성장 억제를 약간 극복할 수 있는 온도이기 때문에 몇개의 입자들에서 비정상 입자성장이 일어났다. 즉, 1300°C에서 소결한 경우에는 1280°C에서 보다 입자성장의 구동력이 커지기 때문에 더욱 많은 입자들이 크게 성장하기 시작하였다. 1280°C에서 15h소결 했을 때 비정상적으로 입자성장된 입자의 크기가 1300°C에서 15h소결한 것 보다 큰 이유는 1300°C에서 소결할 경우는 많은 입자들이 비정상적으로 크게 성장하기 때문에 이러한 입자들이 어느정도 성장하여 이웃한 큰 입자와 서로 닿게되면 더 이상의 입자 성장이 어렵게 되

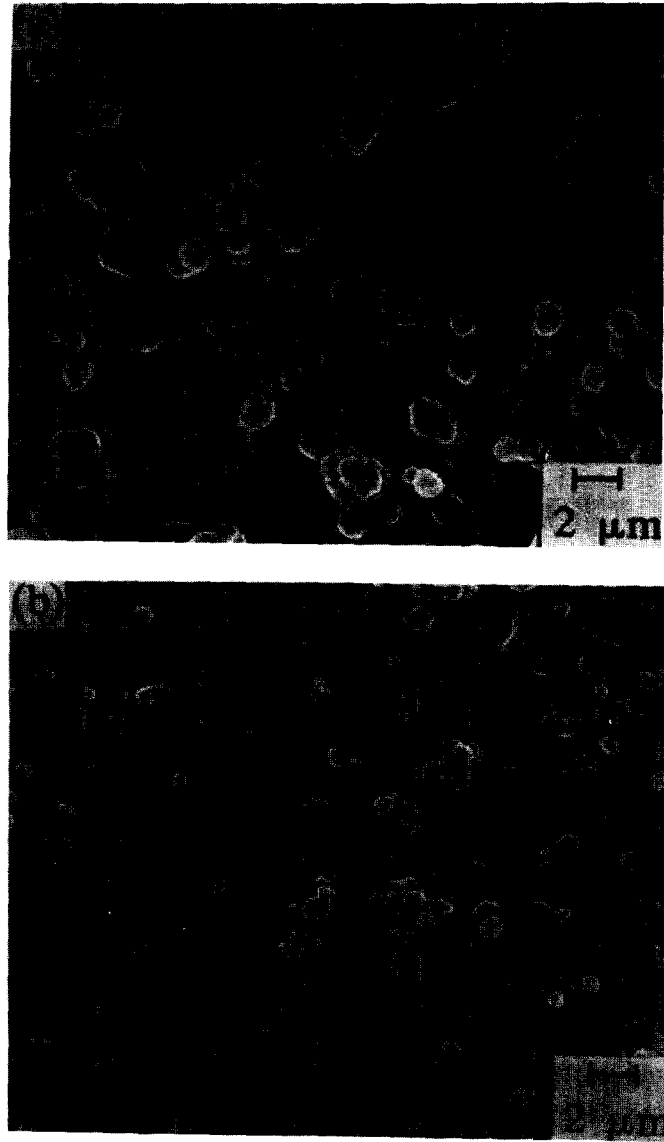


Fig. 6. SEM photographs of as-sintered surfaces.
 (a) small matrix region of Fig. 5(b),
 (b) small matrix region of Fig. 5(c)

지만, 1280°C에서 소결할 경우는 비정상적으로 성장하는 입자 수가 적기 때문에 이웃한 큰 입자와 닿을 때 까지 계속 성장할 수 있기 때문이다.

그림 9는 TEM을 통하여 입계를 관찰한 것으로 과잉 TiO₂가 1 mol%인 조성을 1240°C에서 100시간 소결후 박편을 만들어 관찰한 것으로 입계에 비정질로 존재하는 이차상과 (a), 세 입자가 만나는 부분(3-grain junction)에 존재하는 이차상(b)

이 관찰되지만 정확한 조성은 아직 확인이 되지 않고 있다.

이상의 실험 결과로부터 비정상적으로 성장한 입자의 크기와 volume fraction 그리고 matrix 입자의 크기는 Ba/Ti비와 소결온도, 시간에 의존함을 알 수 있었다.

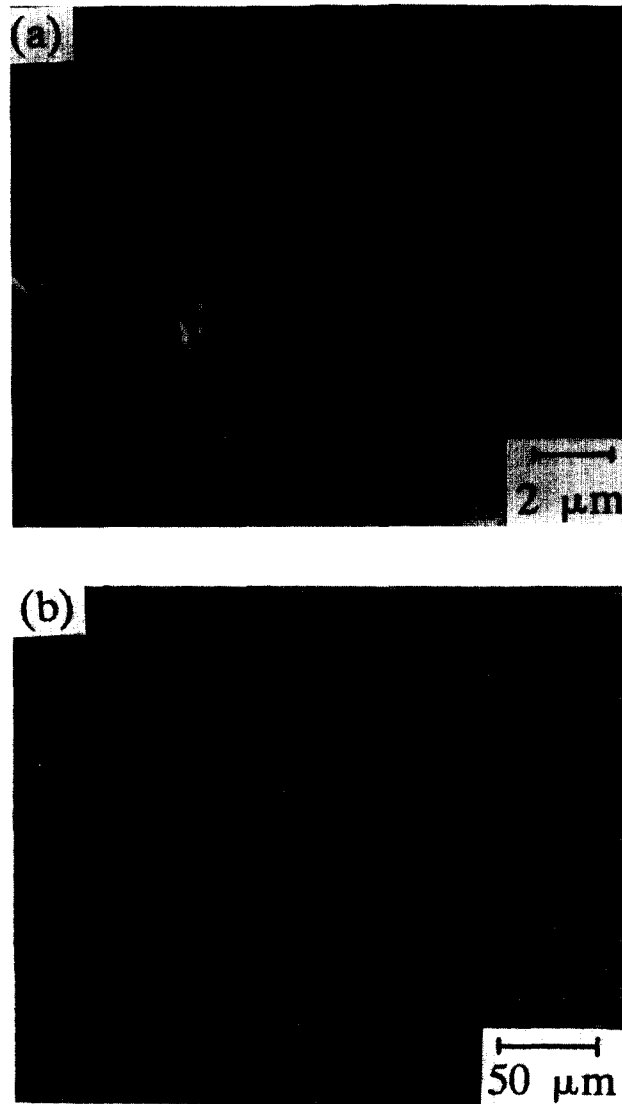


Fig. 7. Microstructures with sintering time of Ba/Ti=0.990 specimen sintered at 1300°C. (a)0 h, and (b) 1 h

IV. 결 론

BaTiO₃세라믹에서 과잉 TiO₂양이 2mol%까지 증가할수록 소결의 시작온도가 낮아 졌으며 치밀화를 증진시켰음을 알 수 있었다. 그러나 2mol% 이상의 첨가는 치밀화를 더 이상 증진시키지 못하였다. 이러한 과잉 TiO₂에 의한 치밀화의 증진은 액상소결에 의한 것이 아니며, 정확하게 설명

되지는 않지만 하소된 분말의 크기가 감소한 것도 하나의 원인이 된 것으로 판단된다.

과잉 TiO₂는 치밀화를 증진시키면서 입자성장을 강력하게 억제시킴을 알 수 있었으며, BaTiO₃세라믹에서 쉽게 관찰되는 비정상 입자성장은 불균일하게 분포되어 있는 Ti-rich 이차상이 입자성장을 억제시키기 때문인 것으로 판단되었다.

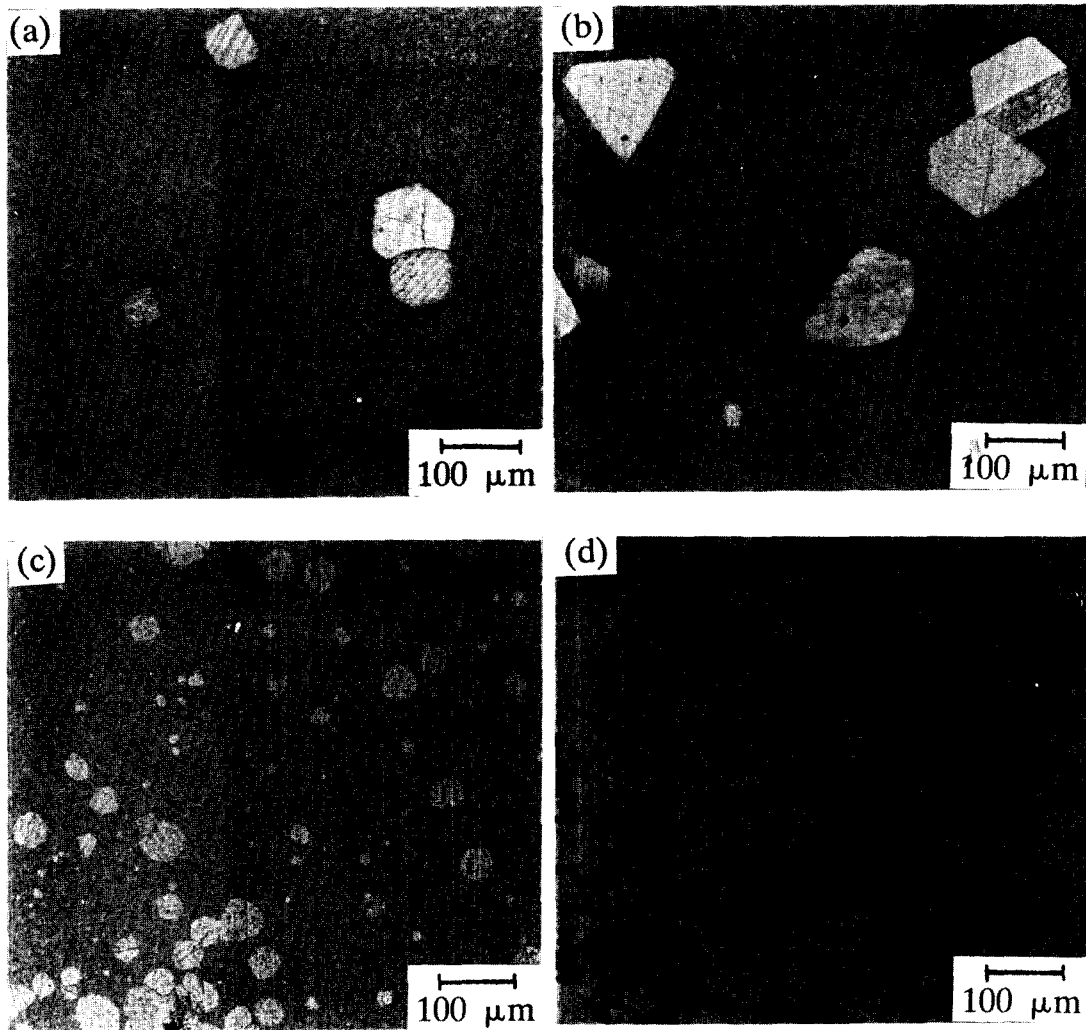


Fig. 8. Microstructures with various sintering condition of Ba/Ti=0.970 specimen.
 (a) 1280°C, 15h, (b) 1280°C, 30h
 (c) 1300°C, 1 h, and (d) 1300°C, 15 h

참 고 문 헌

1. F. Kulscar, J. Am. Ceram. Soc., **39**(13), 1 (1956).
2. A. K. Maurice, and R. C. Buchanan, Ferroelectrics, **74**, 61, (1987)
3. H. Mostaghaci, and R. J. Brook, Br. Ceram. Trans. J., **84**, 203 (1985).
4. G. H. Jonker, and W. Noorlander, Science of Ceramics, 1, ed. by G. H. Steward, pp. 255, Academic, London, (1962).
5. K. Lubitz, Mater. Sci. Monogra., **14**, 343, (1982).
6. H. Schmelz, and A. Meyer, Ceram. Forum Int., **59**, 436, (1982)
7. H. Schmelz, and H. Thomann, Ceram. Forum Int., **61**, 199 (1984).
8. H. M. O'Bryan, Jr., and J. Thomas, Jr., J. Am. Ceram. Soc., **57**, 522, (1974).
9. R. K. Sharma, N. H. Chan, and D. M. Smyth, *ibid.*, **64**, 448, (1981).
10. Bunting, Shelton and Creamer, *ibid.*, **30**, 114, (1947).
11. Shelton, Creamer and Bunting, *ibid.*, **31**, 205.

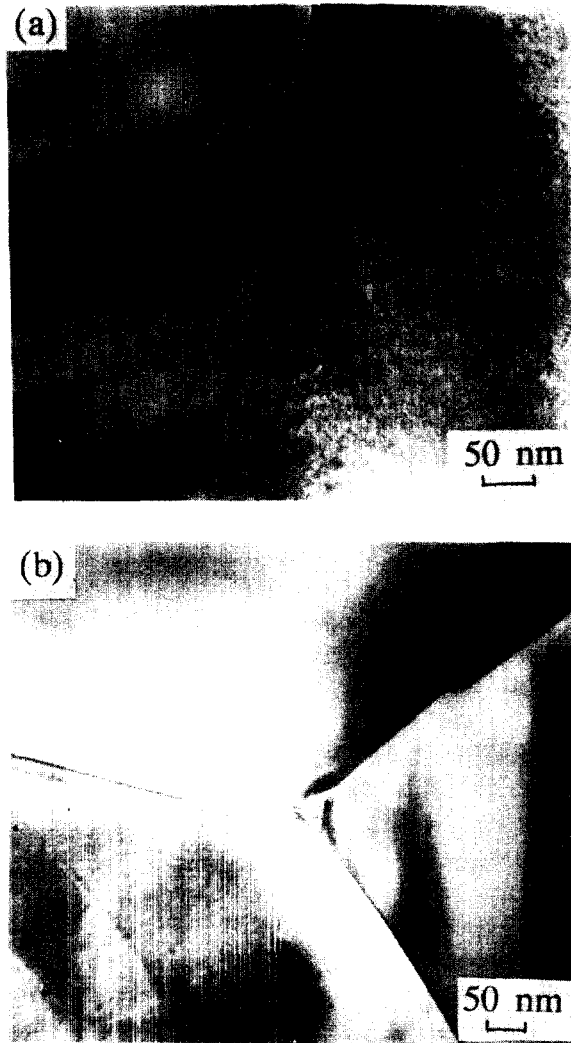


Fig. 9. TEM image of Ba/Ti=0.990 specimen sintered at 1240°C for 100 h.

(1948)
12. W.O.Satton, *J.Chem. Phys.*, **19**(1), 33, (1951).

13. D.E.Rase and R.J. Roy, *J.Am. Ceram. Soc.*, **38**
102, (1955).