

## SnO<sub>2</sub> 초미분 성형체의 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 충전밀도의 영향 (Effect of Packing Density on Densification of the Ultra fine SnO<sub>2</sub> Powder Compacts and Grain Growth)

고려대학교                      \*안재평, 허무영  
한국과학기술연구원        박종구

### 1. 서론

분말성형체를 소결할때 소결밀도 및 미세조직에 직접적인 영향을 미치는 인자로는 분말의 크기분포, 분말의 형상, 초기성형밀도 등을 들을 수 있다[1-3]. 일반적으로는 분말의 크기가 작을수록, 초기성형밀도가 낮을수록 소결초기의 치밀화속도는 빠르다. 특히 분말이 미세화되면 소결온도가 낮아질 수 있는 장점이 있다[4]. 그러나 미세한 분말을 사용하는 것이 항상 바람직한 결과를 가져오는 것은 아니다. 분말이 미세화되면 흡착성이 커져 서로 응집될려는 경향이 강해진다. 따라서 낮은 충전밀도를 갖은 불균일한 성형체가 주로 얻어진다[5]. 그런데 분말의 크기가 수십 nm로 되는 초미분체의 성형과 이에 따른 소결밀도의 변화를 보고한 연구는 별로 없다. 따라서 초미분 성형체의 치밀화거동을 밝히는 것은 향후의 초미분의 활용에 있어서 중요한 기반이 될 것이다.

본 실험에서는 가스용축법으로 제조된 SnO<sub>2</sub> 초미분 성형체의 소결시 나타나는 치밀화 거동 및 결정립성장거동을 조사하였다. 초미분 성형체의 제조시 성형압력을 달리하여 성형체내 분말입자의 충전상태를 다르게 한 다음 분말의 충전상태가 성형체의 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 SnO<sub>2</sub> 초미분을 가스용축법으로 제조하였다. 제조된 Sn산화물 분말은 DSC를 써서 분말내 주석 금속상 또는 다른 상의 잔류여부를 조사하였다. 제조된 Sn 산화물에 금속상의 Sn이 포함되어 있는 경우 단상의 SnO<sub>2</sub>로 만들기 위하여 Sn산화물을 다시 1기압의 산소분위기 중 200℃, 720℃에서 각각 1시간 동안 열처리하였다. 열처리된 초미분의 모양 및 크기는 투과전자현미경으로 관찰하였으며 비표면적은 BET법으로 측정하였다. SnO<sub>2</sub> 초미분을 원통형 금형에 넣어 500MPa의 압력으로 성형(이하 MC-시료)하거나 낮은 압력으로 1차 성형한 후 벨트형 고압발생장치내의 압력공간에 넣어 4.5GPa의 압력으로 성형(이하 GC-시료)하였다. 성형체는 대기 중 750℃, 880℃, 1020℃에서 각각 30분간 소결하였다. 성형체와 소결체의 미세조직은 주사전자현미경을 써서 조사하였으며 기공구조는 BET법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

가스용축법으로 제조된 초미분의 평균직경은 약 20nm였으며 분말입자들은 대부분 사슬(chain)형태로 이루어져 있었다. 720℃에서 열처리된 초미분의 결정립크기는 약 50nm이었으며 분말입자간 응집이 대단히 심하였다. 그림 1은 각각 MC-시료와 GC-시료의 소결온도에 따른 상대소결밀도의 변화를 나타낸다. MC-시료와 GC-시료의 성형밀도는 각각 55%, 79%였다. MC-시료는 750℃까지 소결밀도에 큰 변화가 없었으며 그 이상의 온도에서 빠른 소결밀도의 증가를 나타내었다. 반면에 GC-시료는 소결온도가 1020℃까지 변하는 동안 소결밀도가 점차로 높아졌으며 급격하게 치밀화되는 온도구간은 나타나지 않았다. 또한 MC-시료와 GC-시료에서 소결온도가 720℃까지 변하는 동안에 성형압에

관계없이 SnO<sub>2</sub>의 결정입자 크기가 같았다. 그러나 그 이상의 소결온도에서는 결정립

크기의 변화가 성형압에 따라 완전히 다르게 나타났다. 그림 2는 MC-시료 및 GC-시료를 각 소결온도에서 30분간 소결했을 때 소결온도에 따른 소결체내 결정립 크기의 변화를 나타낸다. MC-시료에서는 소결온도가 높아짐에 따라 140nm의 크기로 성장한 반면에 GC-시료에서는 1020°C까지 결정립 크기는 거의 변하지 않았고 약 60nm의 평균크기가 유지되었다. 성형압의 차이에 의하여 성형체의 치밀화과정이 다르게 진행되는 것은 다음과 같이 고찰될 수 있다.

성긴 충전밀도를 갖는 MC-시료의 성형체는 소결초기에 더욱 심한 응집을 나타내어 큰 응집체를 형성한다. 응집체 자체의 치밀화가 이루어지고 또한 응집체와 응집체간에 결합이 발생하여 골격체를 이룬다. 이 골격체들이 붕괴되면서 성형체가 급격하게 치밀화 되고 결정립의 크기가 빠른 속도로 커진다. 한편 치밀한 구조를 갖는 GC-시료의 성형체는 초기부터 골격체를 형성하지 못하고 목성장기구를 통해서만 치밀화된다. 따라서 GC-시료의 성형체로부터 최종적으로 매우 작은 결정립을 갖은 소결체의 미세조직이 얻어진다.

#### 4. 결론

500MPa 압력으로 성형된 낮은 충전밀도를 갖는 성형체는 단계적으로 치밀화 되었는데 치밀화 초기에는 응집체 내부의 국부적인 치밀화 및 입자성장이 주된 변화였으며 그 이후에는 역시 낮은 충전밀도를 갖는 응집체-응집체간의 빠른 치밀화가 진행되었다. 이것은 분말입자의 평균배위수가 작기 때문에 입자의 재배열 및 입계이동이 용이하여 빠른 치밀화 및 결정립성장이 가능했기 때문으로 해석되었다.

4.5GPa의 압력으로 성형된 높은 충전밀도를 갖는 성형체는 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도가 일정하게 증가하였으며 급격한 치밀화 또는 빠른 결정립성장이 나타나지 않았다. 이것은 성형중 초미분 응집체가 붕괴되어 입자들이 치밀하게 충전되었고 이때 증가된 입자간 접촉점에서 형성된 목(neck)들이 입자의 재배열이나 입계이동을 억제하였기 때문에 목성장 기구에 의해서만 치밀화가 진행된 것으로 생각된다. 낮은 성형밀도를 갖는 성형체의 중간단계 혹은 최종단계 치밀화과정에 적용되는 Coble모델이 성형밀도가 높은 성형체의 치밀화에서는 소결초기부터 적용됨을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) R.L.Coble, J.Appl.Phys. Vol. 32, No. 5, pp. 793~799, 1961
- 2) C.Greskovich and K.W.Lay, J.Amer. Ceram. Soc., Vol.55, No. 3, pp. 142~146, 1972
- 3) M.D.Sacks and T.Y.Tseng, J.Amer. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 8, pp 532~537, 1984
- 4) H.Hahn, J.Logas, R.S.Averback, J.Mater.Res., Vol. 5, pp 609~614, 1990
- 5) F.F.Lange, J.Amer.Ceram.Soc., Vol. 67, No. 2, pp 83~89, 1984

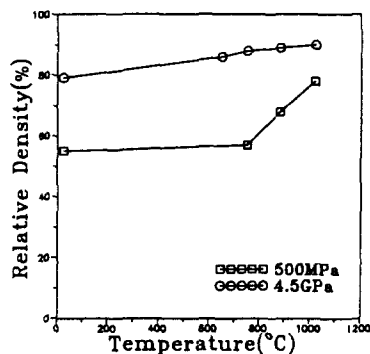


Fig. 1. The relative density of MC and GC specimens as a function of sintering temperature.

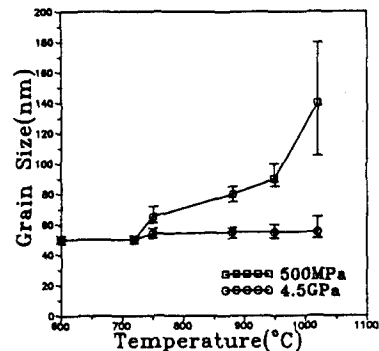


Fig. 2. The grain size of MC and GC specimens as a function of sintering temperature.