

산화 티타늄 나노분말의 건식가압성형

이해원 · 임건자 · 전형우 · 박종구 · 이종호
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(2000년 8월 24일 접수)

Dry Compaction of Nanosize TiO₂ Powders

Hae-Weon Lee, Geon-Ja Lim, Hyung-Woo Jun, Jong-Ku Park and Jong-Ho Lee

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of
Science and Technology Seoul, 130-791, Korea
(Received August 24, 2000)

초 록

표면윤활층 처리와 540 MPa 까지의 진공가압성형을 통하여 나노 TiO₂ 과립 분말의 가압성형공정에서 나타나는 집합압력을 확인하였으며, 집합압력 상하에서 제조한 시편의 소결특성을 700°C 등은 소결을 통하여 분석하였다. 집합압력 이상에서 가압 성형한 성형체를 700°C에서 48시간 소결하여 96%의 높은 소결밀도와 112 nm의 평균 결정립 크기를 얻었다.

ABSTRACT

Joining pressure for nanosize TiO₂ powder was determined by increasing compaction pressure up to 540 MPa with surface lubrication and vacuum pressing approaches. The effect of the joining pressure on sintering of nanosize titania compact was investigated by isothermal sintering at 700°C. The green compact dry pressed above joining pressure in vacuum was sintered to 96% density of theoretical with mean grain size of 112 nm after sintering at 700°C for 48 h.

Key words : *Joining pressure, Nanosize, Titania, Lubrication, Grain size*

1. 서 론

최근 나노구조 또는 나노 결정립 재료에 관한 관심이 급증하면서 결정립 크기를 100 nm 이하로 유지하면서 이론밀도에 가까운 소결 밀도를 얻기 위하여 분말의 합성, 충전, 소결에 걸친 폭넓은 분야의 연구가 진행되고 있지만, 상압 소결법으로 나노 결정립 구조를 유지하면서 이론밀도에 가까운 소결체를 얻는 것은 매우 어려운 과제임이 보고되고 있다.¹⁻⁵⁾

상압소결에 의하여 나노 결정립 구조의 완전 치밀체를 얻는 것이 어려운 것은 이미 잘 알려진 바와 같이 나노분말 자체의 응집경향과 충전과정에서의 입자간 마찰력 등에 의하여 발생하는 불균일 성형미세구조에 기인하는 바가 크다.^{6,7)} 또한, 많은 연구 결과는 성형체의 불균일 미세구조, 특히 불균일 기공구조가 급속한 입성장의 원인임을 지적하면서도,¹⁻⁴⁾ 입자충전 과정에서 미세구조의 균일도를 향상시키는 노력은 상대적으로 부족할 뿐만 아니라 성과도 매우 미진한 편이다.

Kwon 등^{8,9)}이나 Yeh 등¹⁰⁾에 의하면 나노 크기의 분말에서도 높은 충전밀도, 미세한 기공경, 좁은 기공경 분포를 가지는 성형체를 얻는 것이 상압소결에 의하여 나노 결정립

구조의 치밀체를 얻는 관건이다. 그들의 연구 결과에 의하면, 균일 성형체의 장점은 높은 소결밀도에서도 대부분의 기공이 결정립 계면에 존재하고 결정립 계면의 단위면적당 기공수를 극대화하여 기공-입계의 계면면적을 극대화함으로써 입계 이동속도, 즉 입성장을 억제할 수 있다고 보고하였다.¹¹⁻¹³⁾

일반적으로 응집분말의 가압성형에서 충전공정은 압력이 증가함에 따라 ① 과립 재분포, ② 과립 소성변형, 그리고 ③ 과립 파괴 및 일차입자 재분포의 삼단계를 거친다.^{14,15)} 가압성형의 충전공정에서 일차입자에 의한 기공구조가 지배적으로 작용하기 위해서는 충전단계의 마지막 단계인 ③ 단계에 이르러서 과립간 기공이 소멸된 상태에 이른다. 만약 과립 또는 응집체의 변형과 파괴에 의하여 과립간 경계면이 소멸되지 않으면, 성형체의 기공구조는 일차입자간 기공과 과립간 기공으로 구성된 이중 기공구조를 가지게 된다. 이와 같은 이중 기공구조는 소결온도를 증가시킬수록 결정립 크기를 조대화하는 원인으로 작용한다.¹⁵⁻¹⁸⁾

따라서, 본 연구에서는 균일한 성형체를 얻기 위한 충전 조건을 탐색하고, 이들의 소결 및 미세구조 분석을 통하여 상압소결에 의한 나노구조 구현의 가능성을 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 분말은 가스응축법에 의하여 제조한 n-TiO₂ 분말(Nanophase Technologies Corp.)로서 평균입경은 약 30 nm이고 분말형상은 완전한 구형이었다.

출발 분말에 포함된 조대 응집체의 분쇄와 윤활제 유기물의 흡착을 용이하게 하기 위하여 에틸 알코올을 액상매체로 하여 초음파 처리와 과립 제조를 수행하였다. 본 실험에 사용된 유기 윤활제는 oleic acid(이하 OA라 표기), stearic acid(이하 SA라 표기), polyvinylpyrrolidone(이하 PVP라 표기)이었으며, 평균 입경 측정(ZetaPlus, Brookhaven Instruments, USA)을 통하여 최적 첨가량을 결정하였다. 최적 첨가량의 유기 윤활제를 포함하는 슬러리에 대하여 2시간의 초음파 처리를 통하여 분말부피분율 15%의 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 건조온도 50°C에서 24시간 건조한 후 막자 유발에서 분쇄하고 체분리를 통하여 45~200 μm 범위에 속하는 과립을 준비하였다.

윤활제로 표면처리된 과립을 사용하여 10-540 MPa 범위의 충전압력으로 대기중이나 진공중에서 가압성형하여 지름 약 10 mm와 높이 약 3-4 mm의 디스크형 시편을 제조하였다. 성형밀도는 시편 무게에 분말 분율을 곱한 실제 분말 무게를 지름과 높이를 측정하여 계산한 부피로 나누어 얻었다. 소결은 700°C의 온도로 공기중에서 행하였으며, 소결밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 얻은 벌크 밀도 값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 레이저 산란법으로 측정된 평균입경을 윤활제로 사용된 유기첨가제 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. 대체적으로 첨가제의 함량이 증가함에 따라 평균 입경은 감소하여 최소값을 거쳐 다시 증가하는 경향을 보인다. 유기 첨가제

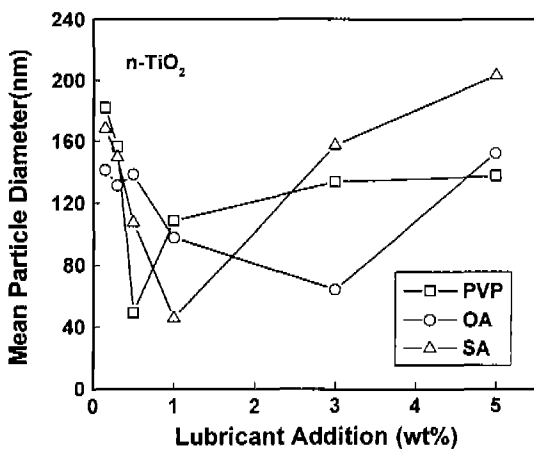


Fig. 1. Plots of mean particle size of n-TiO₂ versus lubricant addition in ethyl alcohol.

를 첨가하게 되면 입자표면에 흡착되고 흡착된 첨가제의 상호작용에 의하여 입자의 응집/분산 특성이 변화한다. 미량의 첨가제를 가한 경우 입자 표면은 부분 흡착 상태에서 유기 분자에 의한 가교형성으로 인한 응집 상태에 이르지만, 충분한 첨가량을 가할 경우 입자표면은 완전 흡착 상태에 이르러 입자의 분산 안정성이 향상되어 최소 입경 값을 가지게 된다.^{16,18)} Fig. 1로부터 완전흡착조건은 PVP, SA, OA에 대하여 분말 무게기준으로 각각 0.5, 1, 3%를 첨가하였을 때 얻어진다. 나노 TiO₂ 입자의 용해도에 의한 용질가교 현상을 억제하기 위하여 본 연구에서는 에틸 알코올을 분산 매체로 사용하였으며, 초음파 처리를 거쳐 50°C에서 건조하여 건식가압성형을 위한 과립(인위적 응집체)을 준비하였다.^{8,9)}

Fig. 2는 세 가지 윤활 첨가제를 포함하는 과립의 충전특성을 비교한 것이다. 충전압력 약 170 MPa를 중심으로 낮은 압력 영역은 공기중에서 건식가압성형을 수행하였으며, 그 이상의 높은 영역은 진공중에서 건식가압성형 실험을 수행하였다. 낮은 충전압 영역과 높은 충전압 영역의 경계는 가압성형체의 박리결함 발생 여부에 의하여 결정된 것으로 공기중에서 170 MPa 이상의 충전압력을 가할 경우 탈기를 위하여 충전압력을 단계별로 증가시켜 약 30분에 걸쳐 성형하더라도 박리결함을 방지하는 것이 어려웠다. 따라서, 낮은 충전압 영역에서 얻어지는 충전밀도가 낮은 원인은 낮은 탈기속도에 의하여 포획되는 기체 보다는 입자간 접촉부위에서 발생하는 모세관 현상에 기인할 가능성이 더 높은 것으로 보인다. 다른 윤활 첨가제에 비하여 소수성이 강한 OA 시편의 충전밀도가 높게 나타나는 것도 상기한 모세관 현상에 기인하는 것으로 판단된다.¹⁹⁻²²⁾

Fig. 3은 과립의 충전과정에서 나타나는 두 가지의 전이점 중의 하나인 접합점(joining point)를 추정하기 위하여 충전밀도를 충전압력의 로그값의 함수로 나타낸 것이다. 접합점 J를 중심으로 양쪽 영역의 기울기가 충전 분위기나 윤

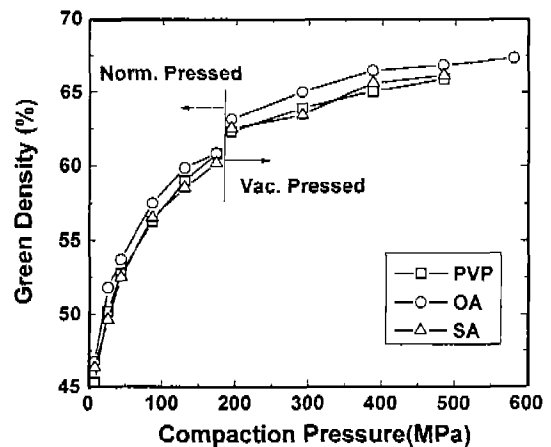


Fig. 2. Plots of green density versus pressure for the samples prepared with various surface lubricants under different atmospheres.

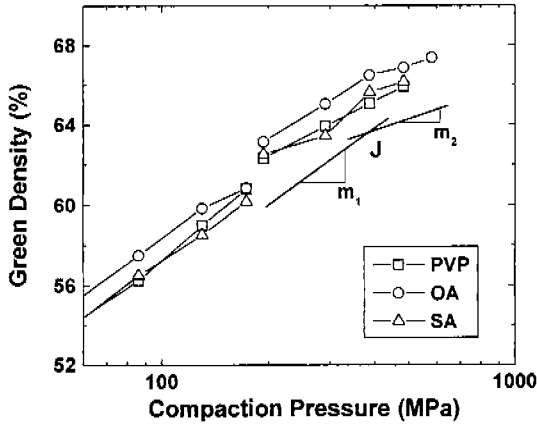


Fig. 3. Plots of green density versus log (compaction pressure) using the data in Fig. 2.

활 첨가제의 종류에 관계없이 거의 동일하게 나타나며, 점 J에서 기울기의 변화가 일어남을 확인할 수 있다. 이미 서론에서 지적한 바와 같이 과립의 충전거동 측면에서 보면, 접합점 J 이하의 충전압력에서는 대부분의 충전밀도 증가가 과립의 재배열 및 소성변형에 의하여 일어나고 과립간 경계면이 사라지는 반면, 그 이상에서는 과립내 입자의 재배열이 일어나는 것으로 알려져 있다.^{14,15)} 따라서, 균일한 입자 충전구조를 가지는 성형체를 얻기 위해서는 접합점 J를 상회하는 충전압력에서 결함없는 성형체를 얻는 것이 가장 중요하다. 본 연구에서는 표면 윤활제의 첨가와 진공하에서의 충전에 의하여 접합압력을 상회하는 높은 압력에서도 결함 없는 건식가압 성형체를 제조할 수 있었다.

Fig. 3으로부터 본 연구에 사용한 과립의 접합압력이 약 350 MPa 전후인 것으로 판단되며, 이와 같은 접합점 전후에 나타나는 입자 충전구조가 소결거동에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 접합압력 이하인 170 MPa의 압력으로 공기 중에서 성형한 시편(SA-N으로 표기)과 그 이상인 360 MPa

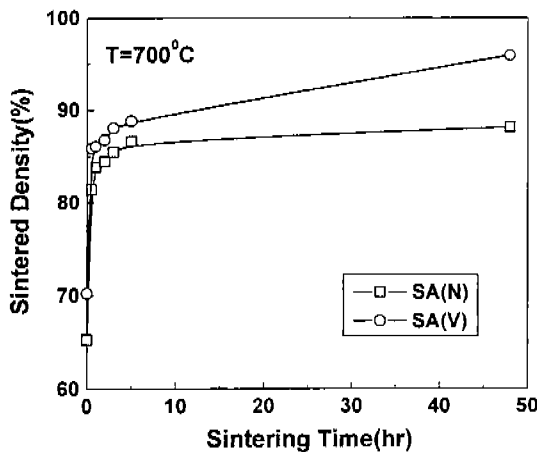


Fig. 4. Plots of sintered density versus sintering time for the samples prepared with n-TiO₂ powders with stearic acid lubricant layer and sintered at 700°C.

의 압력으로 진공중에서 성형한 시편(SA-V로 표기)을 제조하여 소결실험을 수행하였다. Fig. 4는 SA-N과 SA-V 시편을 700°C에서 48시간까지 소결하여 얻은 소결밀도를 소결시간의 함수로 비교한 것이다. 예상한 바와 같이 접합압력 이상에서 성형한 SA-V 시편이 전 소결과정에 걸쳐 SA-N에 비하여 높은 밀도를 가짐을 보여주며, 48시간 소결한 SA-N과 SA-V 시편의 소결밀도는 각각 3.73(88%)과 4.06 g/cm³(96%)로 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 이미 설명한 바와 같이 성형체의 입자충전구조가 보다 균일한 SA-V 시편에서 소결 전과정에 걸쳐 균일한 기공경과 기공분포를 이루고 있기 때문으로 보인다.

Fig. 5는 700°C에서 48시간 소결한 SA-V 시편의 결정립 미세구조를 보여주는 주사전자현미경 사진이며, Fig. 6은 결정립 크기 분포도를 보여준다. 아주 조대한 비정상 결정립의 존재는 확인하기 어려우며 평균입경이 약 112 nm로 비교적 미세한 입경을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 나노분말의 소결에서도 미세한 기공경과 균일한 공간분포를 가지는 기공구조를 얻을 수 있는 성형체 미세구조를 얻는 것이 나노 결정립 크기를 유지하면서 이론

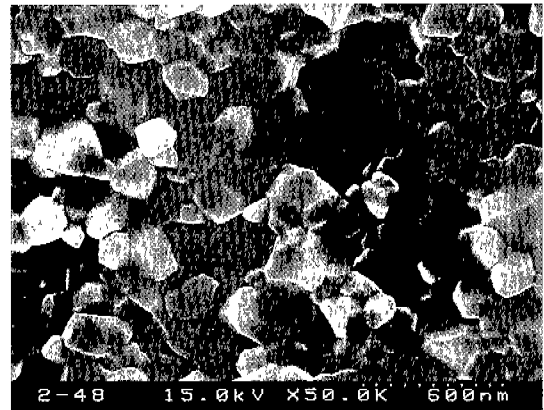


Fig. 5. SEM micrograph of the sample sintered at 700°C for 48 h.

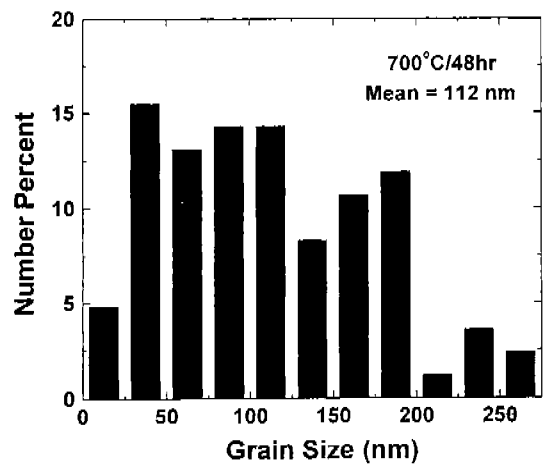


Fig. 6. Grain size distribution of the sample sintered at 700°C for 48 h.

밀도에 가까운 소결밀도를 가지는 소결체를 얻기 위한 초석 임을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 표면 윤활제와 진공 가압성형을 통한 접합점 이상에서의 성형은 나노구조의 치밀소결체를 얻을 수 있는 하나의 해결책이 될 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

표면 윤활제와 진공가압성형을 통하여 높은 충전압력으로 나노분말을 가압성형할 수 있었으며, 본 연구에서 사용한 n-TiO₂ 분말의 경우 충전기구의 전이점인 접합압력이 약 350 MPa임을 확인하였다. 700°C에서의 등온소결을 통하여 접합 압력 이상에서 성형한 SA-V 시편의 소결성이 접합압력 이하에서 성형한 SA-N 시편에 비하여 훨씬 우수함을 확인하였다. 700°C에서 48시간 소결한 SA-V와 SA-N 시편의 소결밀도는 각각 96%와 88%였으며, SA-V 시편의 평균 결정립 크기는 112 nm였다.

REFERENCES

1. M. J. Mayo, D.-J. Chen and D. C. Hague, "Consolidation of Nanocrystalline Materials by Compaction and Sintering," pp. 165-197 in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Edited by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata. Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 1998.
2. R. A. Andrievski, "Nanocrystalline High Melting Point Compound-Based Materials," *J. Mat. Sci.*, **29**, 614-631 (1994).
3. H. Hahn, "Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides," *Nanostructured Mater.*, **2**, 251-265 (1993).
4. J.-P. Ahn, J.-K. Park and G. Kim, "Effect of Compact Density on Phase Transition Kinetics from Anatase Phase to Rutile Phase During Sintering of Ultrafine Titania Powder Compacts," *Nanostructured Mater.*, **10**(6), 1087-1096 (1998).
5. J.-K. Park, J.-P. Ahn and G. Kim, "Effect of Compact Structure on Phase Transformation Kinetics from Anatase Phase to Rutile Phase and Microstructure Evolution during Sintering of Ultrafine Titania Powder Compacts," *Metals and Materials*, **5**(2), 129-134 (1999).
6. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
7. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9), 596-601 (1984).
8. S. Kwon and G. L. Messing, "The Effect of Particle Solubility on the Strength of Nanocrystalline Agglomerates: Boehmite," *Nanostructured Mater.*, **8**(4), 399-418 (1997).
9. S. Kwon and G. L. Messing, "Dry Pressing Boehmite Gels for the Fabrication of Monolithic α -Al₂O₃," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **9**, 53-64 (1997).
10. T.-S. Yeh and M. D. Sacks, "Low-Temperature Sintering of Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 841-44 (1988).
11. T.-S. Yeh, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1989.
12. 이해원, 이종호, 전형우, 안재평, 박종구, 문환, "나노 Al₂O₃ 분말의 건식 가압성형 거동," 한국세라믹학회지 (in press).
13. 이해원, 전형우, 박종구, 이종호, 송휴섭, "알루미나 나노분말의 충전구조에 미치는 충전방법 및 표면개질층의 영향," 한국세라믹학회지 (in press).
14. J. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, 2nd Ed.; pp. 425-433. John Wiley and Sons, New York, 1995.
15. J. L. Shi, Z. X. Lin, W. J. Qian and T. S. Yen, "Characterization of Agglomerate Strength of Coprecipitated Superfine Zirconia Powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 265-273 (1994).
16. H. W. Lee, H. Song, I. Suk, S. Oh and S. Choi, "Effect of Suspension Property on Granule Morphology and Compaction Behavior," pp. 41-50 in *Ceramic Trans.*, Vol. 54. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995.
17. J. Zheng and J. S. Reed, "The Differential Role of Forming and Sintering on Densification of Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 1410-16 (1992).
18. 이해원, 오성득, "분산계 특성이 질화규소 미분의 과립특성 및 충전거동에 미치는 영향," 한국요업학회지, **32**(4), 462-470 (1995).
19. R. M. German, *Particle Packing Characteristics*; pp. 327-329. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1989.
20. D. F. Evans and H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain*, 2nd Ed.; pp. 264-269. Wiley-VCH, New York, 1999.
21. S. Lampenscherf, W. Pompe and D. S. Wilkinson, "Stress Development Due to Capillary Condensation in Powder Compacts: A Two-Dimensional Model Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(6), 1333-40 (2000).
22. H. W. Lee, G. J. Lim and J. K. Park, "Dry Compaction and Sintering of Nanosize Titania Powder Containing Surface Lubrication Additives," *Submitted to Scripta Materialia*.