

자기펄스 성형법에 의한 TiO₂ 나노 분말의 치밀화

김효섭 · 이정구* · 이창규* · 구자명 · 홍순직[†]

공주대학교 신소재공학부, *한국원자력연구소

Densification of TiO₂ Nano Powder by Magnetic Pulsed Compaction

Hyo-Seob Kim, Jeong-Goo Lee*, Chang-Kyu Rhee*, Jar-Myung Koo and Soon-Jik Hong[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 275, Budae-dong, Cheonan, Chungnam, 330-717, Korea

*Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong-Gu Daejeon, 305-353, Korea

(2008년 7월 2일 접수 : 2008년 7월 29일 최종수정 : 2008년 7월 31일 채택)

Abstract In this research, fine-structure TiO₂ bulks were fabricated in a combined application of magnetic pulsed compaction (MPC) and subsequent sintering and their densification behavior was investigated. The obtained density of TiO₂ bulk prepared via the combined processes increased as the MPC pressure increased from 0.3 to 0.7 GPa. Relatively higher density (88%) in the MPCed specimen at 0.7 GPa was attributed to the decrease of the inter-particle distance of the pre-compacted component. High pressure and rapid compaction using magnetic pulsed compaction reduced the shrinkage rate (about 10% in this case) of the sintered bulks compared to general processing (about 20%). The mixing conditions of PVA, water, and TiO₂ nano powder for the compaction of TiO₂ nano powder did not affect the density and shrinkage of the sintered bulks due to the high pressure of the MPC.

Key words magnetic pulsed compaction, TiO₂ nano powder, densification, shrinkage.

1. 서 론

일반적으로 TiO₂ 세라믹재료는 인공보석, 압전재료, 산소 센서, 코팅제, 안료, 흡착제, 의약품 이나 화장품 등에 광범위하게 사용되고 있으며 최근에는 TiO₂ 분말을 소결하여 E-beam 증착의 타겟 재료로 사용하고자 많은 노력을 하고 있다. 이에 일부 회사에서는 이들 분말을 소결하여 제품화하고 있으나 소결과정에서 균열이 형성되고, 치수를 정확하게 조절할 수 없는 문제점 때문에 이들에 대한 연구가 계속적으로 요구되고있다. 또한, 국내외적으로 TiO₂ 나노 분말의 성형에 관한 연구^{1,2)}는 많이 보고되고 있지 않다. TiO₂ 분말을 포함한 세라믹재료의 물성 대부분은 여러 가지 제조공정 및 성형 공정에 따라 크게 좌우 되고, 이에 따라 공정기술의 개발은 실용화 측면에서 큰 의의를 지니게 된다.³⁾ 특히, 세라믹 분말의 성형 기술은 실제로 제품에 응용될 수 있는 가치를 부여하는 것으로 이에 대한 기술 개발이 절실히 요구되는 실정이다.

분말성형체는 대개 크거나 작은 기공을 갖게 마련이며,

건조와 소결 과정에서 수축현상이 발생하므로 치밀성과 균질성이 충분하게 만족되지 않으면 소결 중에 변형이 일어나거나 균열이 발생하여 소결체의 최종 특성을 저하한다. 특히, 입자의 크기가 작아질수록 비표면적이 증가하고, 입자 간 마찰력의 증가 때문에 낮은 입자 충진율과 높은 응집 경향을 나타낸다.

최근 각광을 받고 있는 나노재료는 조대 결정립 재료보다 기계적, 전자기적 및 과학적 특성 등에서 우수한 성질을 나타내므로 나노 분말의 성형공정에서 입자성장 제어의 어려움에도 불구하고 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{4,5)} 이와 같은 세라믹 나노 분말의 가장 일반적인 성형 공정은 상온 및 열간에서 원하는 형상으로 가압한 후 적당한 온도에서 소결하는 것이지만 소결 온도 증가에 의한 결정립 성장 때문에 소결체의 물성이 저하되는 문제점을 갖고 있다. 최근 각광을 받고 있는 통전가압소결법(Spark Plasma Sintering, SPS)^{6,7)}은 매우 짧은 시간에 가압 소결이 이루어지는 공정으로, 입자 간의 통전 시 주열(joule) 열의 집중 때문에 목(neck) 성장 촉진 등으로 기존의 소결법에 비해 급속한 승온과 동시에 소결 중 가압 때문에 밀도가 증가하고, 저온소결이 가능하여 결정립 성장이 억제되는 장점을 가지고 있다고 보고되고 있으나 몰드를 설치하고 제거하는 공정상의 어려움이 있

[†]Corresponding author

E-Mail : hongsj@kongju.ac.kr (S. J. Hong)

Table 1. Mixing conditions of PVA, water and TiO₂ nano powder before pre-compaction by MPC

Specimen	(PVA+W) : TiO ₂	PVA : W wt%	PVA(g)	W(g)	TiO ₂ (g)
1	5 : 95	10 : 90	0.25	4.75	45
2	5 : 95	15 : 85	0.375	7.125	42.5
3	5 : 95	25 : 75	0.625	11.875	37.5
4	10 : 90	15 : 85	0.75	6.75	42.5
5	20 : 80	10 : 90	1	4	45
6	15 : 85	15 : 85	1.125	6.375	42.5
7	10 : 90	25 : 75	1.25	11.25	37.5
8	15 : 85	20 : 80	1.5	8.5	40
9	10 : 90	30 : 70	1.5	13.5	35
10	15 : 85	25 : 75	1.875	10.625	37.5
11	20 : 80	20 : 80	2	8	40
12	15 : 85	30 : 70	2.25	12.75	35
13	20 : 80	30 : 70	3	12	35

다. 또한, 최근 자기적 펄스를 응용한 자기펄스 압축성형(Magnetic Pulsed Compaction, MPC)은 기존의 성형 방법보다 매우 짧은 시간(마이크로 초) 동안에 초 고압(수 GPa)의 높은 압력을 가하여 분말의 치밀화를 가능하게 하므로 성형 및 소결 온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 원료와 유사한 초기 미세조직을 얻을 수 있는 특징이 있다.^{8,9)} 또한, 성형시간 단축과 자동화가 가능하여 위에서 언급된 기존 공정보다 경제성이 있는 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 금속분말 및 알루미늄 나노 분말의 성형에서 우수한 기계적특성을 나타낸 것으로 보고된 이 장치를 이용하여 TiO₂ 나노 분말의 치밀화 거동에 대한 연구를 수행하였다. 특히, 자기 압축성형장치는 매우 짧은 시간에 초 고압을 가할 수 있는 장점이 있기 때문에 소결 전 TiO₂ 나노 분말의 치밀화 증대에 의한 소결시간과 온도를 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

이에 본 연구는 자기펄스 압축성형장치를 이용한 TiO₂ 나노 분말의 성형성 평가에 대한 연구로서 자기펄스 성형압력 변화에 따른 분말의 치밀화 거동과 점결체 및 물의 혼합비 변화에 따른 치밀화 거동에 대한 간단한 연구 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 이용된 TiO₂ 나노 분말은 국내 기업으로부터 공급된 것으로서 100%의 순도와 Rutile형의 결정구조를 가지고 있는 원료분말을 사용하였다. 성형에 이용된 TiO₂ 나노 분말의 형상은 다각형이었으며, 크기는 100~300 nm의 입자들이 응집된 과립형 분말을 사용하였다. TiO₂ 나노 분말은 자기펄스 압축성형(Magnetic Pulsed Compaction, MPC)장치를 이용하여 내경 18 mm 금형에 7그램을 각각 장입하여 판상디스크의 형태로 제조하였으

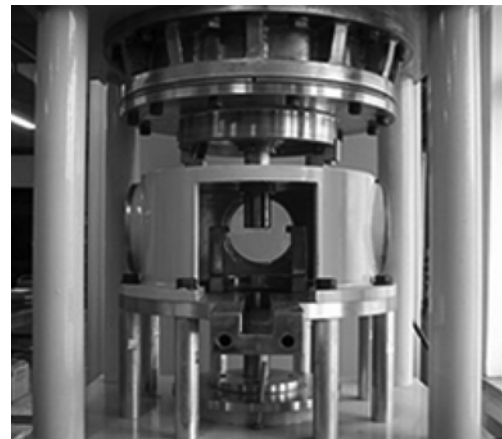


Fig. 1. Magnetic pulsed compaction pressing system used in this research for pre-compaction.

며, 성형 시 점결제로는 PVA (poly vinyl alcohol)를 무게 비로 0.5~8% 사용하였다. TiO₂ 나노 분말은 수분과 함께 PVA의 점결체가 없는 초기 성형이 어려워서 본 연구에서는 Table 1에 나타낸 것과 같이 다양한 혼합조건에서 시료를 준비하였다. Fig. 1은 본 연구에 이용된 자기펄스 압축성형장치를 나타내는 사진으로서 윗부분의 자기펄스 형성부분, 가압편치, 그리고 성형 몰드로 구성되어 있으며, 성형압력은 약 4 GPa, 성형시간은 마이크로초로 매우 짧은 시간에 초 고압으로 성형할 수 있는 장비이다. 본 연구에서는 자기펄스 성형압력 변화에 따른 치밀화 거동을 관찰하기 위하여 초기 압력을 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 그리고 1.0 GPa로 변화시켰으며, 제조된 각각의 성형체는 900~1200°C에서 2시간 동안 대기 중에서 상압소결을 하였다. 예비 성형체의 밀도는 부피와 무게를 측정하여 계산하였고, 소결체의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하여 평균값을 나타냈다. 제조된 소결체의 표

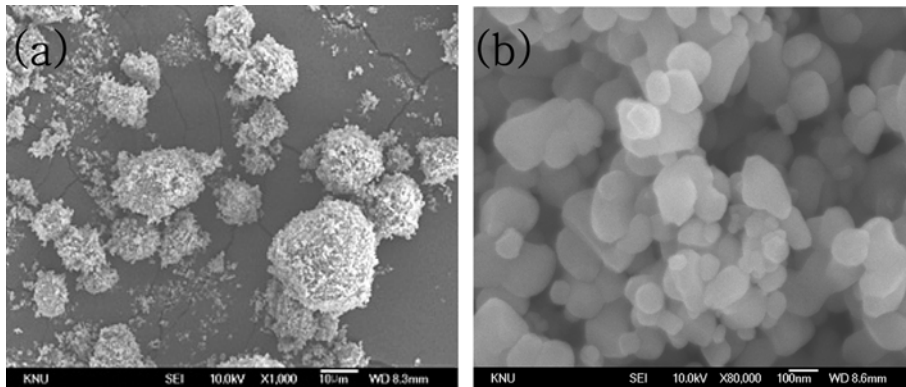


Fig. 2. SEM micrographs of TiO₂ particles agglomerated (a) after a spray drying and high magnification showing nano-particles (b).

면 관찰 및 미세조직은 전계방출 주사전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 연구에 이용된 TiO₂ 나노 분말의 형상과 크기를 나타내는 주사전자 현미경 사진으로서 응집된 분말의 크기는 10~20 μm의 크기를 나타내고 있지만 응집된 분말을 확대하여 관찰하면 분말 내부(b)는 100~300 nm의 크기를 갖는 나노구조를 나타내고 있다. 나노 분말의 표면은 미려하고, 다른 불순물은 관찰되지 않았다. 세라믹 분말은 점결제 없이는 원하는 형상으로 초기 성형체를 만들 수가 없어서 본 연구에서는 Fig. 2(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 나노 분말을 과립화된 분말로 만든 후 PVA와 물의 비를 실험조건(Table 1)에 따라 다양한 비율로 혼합한 후 자기필스 압축성형장치로 압축한 후 소결하였다. 특히, PVA양과 물 그리고 나노 분말의 혼합비는 초기 성형체 및 최종 소결체의 밀도에 중요한 역할을 하기 때문에 본 연구에서는 이들 변화에 따른 치밀화 거동에 대한 연구를 수행하였다.

Fig. 3은 나노구조의 TiO₂ 분말을 18 mm 지름의 금형에 주입한 후 자기필스 압축성형장치로 성형한 초기 성형체(왼쪽)와 초기 성형체를 1200°C에서 2시간 동안 소결한 소결체(오른쪽)의 형상과 표면상태를 나타내는 사진으로서 소결체 표면에서는 어떤 결함이나 균열도 관찰되지 않았다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 초기 성형체의 크기는 지름이 18 mm였고, 높이는 11 mm의 크기를 나타냈으며, 소결체는 지름이 16 mm, 높이는 9 mm로 각각 감소하였다. 일반적으로 세라믹 분말을 포함하는 대부분의 분말들은 초기 소결 과정을 거치면서 수축을 하게 되는데, 본 연구에서는 Fig. 4에서 볼 수 있는 것과 같이 실험조건에 따라 소결체의 지름과 높이의 수축률이 다양하게 나타났다. 본 연구에서 수축률은 소결 온도와

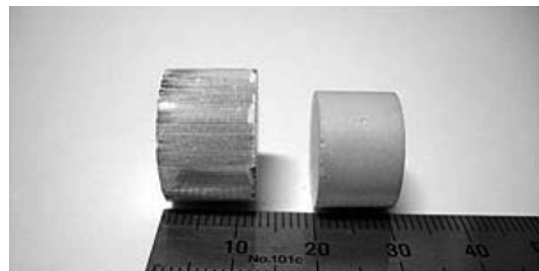


Fig. 3. Photo of MPCed component (left) and sintered bulk (right).

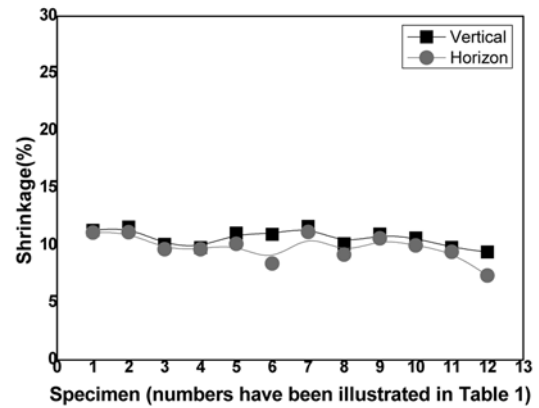


Fig. 4. Variation on shrinkage of the sintered TiO₂ bulks at 1200°C for 2 h as a function of different mixing conditions (1-13).

소결 시간을 고정하고, PVA와 물의 비를 변화시킨 경우 실험 조건에 상관 없이 10-12%를 나타냈으며, 시편 전체에 대한 평균 수축률은 약 10%로 나타났다. 이와 같은 수축률은 기존의 일반공정으로 제조된 소결체의 수축률 20%에 비하여 매우 낮은 값으로 기존 공정보다 약 50%의 감소 효과를 나타냈다. 이와 같은 낮은 수축률은 최종 제품을 소결하여 제조할 경우 치수 정밀도를 높일 수 있기 때문에 최종 제품의 치수안정성 향상에 매우 고무적인 결과라고 할 수 있다. 자기필스 가압성형장치를

이용하여 성형한 후 소결하는 경우 이처럼 낮은 수축률은 초기 성형과정에서 높은 성형압력 때문에 일반 성형 공정(낮은 성형압력)과 비교하여 초기 성형체 내부의 기공을 감소시키고, 분말입자 간의 거리를 감소시켜 소결 특성을 향상시켰기 때문이다.

Fig. 5는 PVA와 물의 혼합비 변화에 따라 1100°C 에서 2시간 동안 소결된 소결체의 밀도 분포를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 PVA와 물의 비 변화에 따른 소결체의 밀도 변화에는 큰 영향을 끼치지 않고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 물의 함량 변화가 PVA와 TiO₂ 나노 분말의 혼합 과정에서 단지 혼합 역할을 하고 난 후 수분은 증발되어 PVA와 분말만 남기 때문에 물의 함량 변화는 최종 소결체의 밀도에 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. PVA 함량 변화에 따른 소결체의 밀도 변화는 큰 차이가 없었으며 PVA 함량을 2~3%를 포함하는 시료에서 가장 우수한 소결특성을 나타냈다.

Fig. 6은 자기펄스 압축성형장치로 압력변화에 따라 압축한 후 1200°C에서 2시간 동안 소결된 소결체의 밀도 변화를 나타낸 것으로서 압축압력이 증가함에 따라 밀도가 증가하고, 압축압력이 1 GPa 이상에서는 표면에 심한 균열이 형성되어 밀도가 감소하였다. 이처럼 압력이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 것은 적당한 탄성 에너지의 축적과 자기펄스 압축압력 증가에 의한 분말의 치밀화 증가에 의한 것으로 판단된다. 일반적으로 나노 분말을 성형하기 위한 성형 압력은 분말을 서로 치밀화 시키는 데 필요한 힘과 관계가 있으며, 나노 분말을 치밀화 시키려면 분말 간의 저항 압력보다 같거나 높은 힘이 부과되어야 한다. 이에 본 연구결과에서는 0.7 GPa로 압축된 시편에서 표면에 결함이 없이 가장 높은 밀도를 나타냈다.

이와 같은 경향은 자기펄스 압축성형장치로 가압한 시편은 자기펄스 압축성형 시 매우 높은 압축력 때문에 성형체 내부에 과도한 탄성 에너지가 축적되고, 이러한 탄성에너지가 분말의 치밀화에 필요한 에너지를 초과하였기 때문에 해석된다. 일반적으로 연성 금속분말은 분말의 압축에 따라 입자들의 변형과 입자 간의 결합에 의해 충진도가 높아지고, 주된 변형은 입자 간의 접촉점에서 발생하며 이러한 접촉점 증가는 기공 크기 및 기공률을 감소시키므로 높은 밀도를 갖게 한다.¹⁰⁾ 그러나, 세라믹은 전자와 원자 간의 강한 결합으로 이루어진 공유결합과 이온결합 형태를 가지고 있기 때문에 소성변형이 일어나기 어려워, 입자충전 중에 접촉점이 증가하기 어렵고, 축적된 과도한 탄성 에너지를 이형과정에서 이완시키지 못하고 박리현상이 발생하는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 따라서 짧은 시간에 매우 높은 성형 압력을 이용하는 자기펄스 압축성형공정으로 세라믹을 성형하는 경우에는 시편에 인가되는 압축 응력의 크기를 제어해야 할 필요가

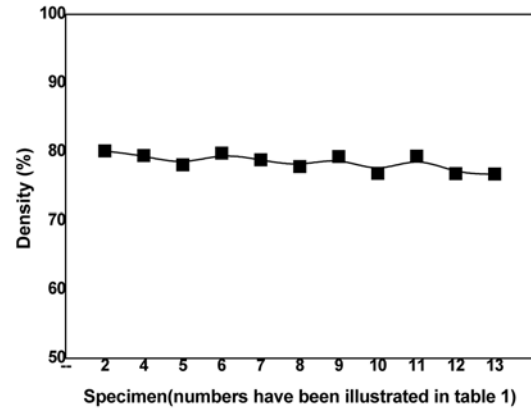


Fig. 5. Variation on density of the sintered TiO₂ bulks at 1100°C for 2 h as a function of different mixing conditions.

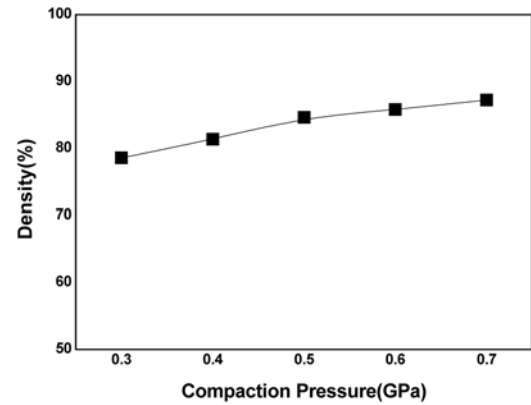


Fig. 6. Effect of compaction pressure on density of the sintered bulks at 1200°C for 2 h.

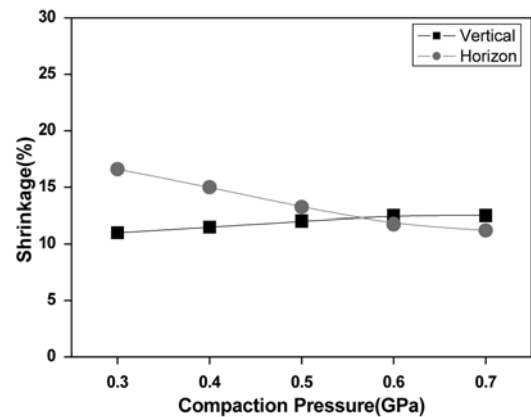


Fig. 7. Variation on shrinkage of the sintered TiO₂ bulks prepared by various MPC pressure conditions.

있다. 이에 본 연구에서는 자기펄스 압축성형장치를 이용하여 TiO₂ 나노 분말을 성형할 때 최적의 초기 성형 압력 조건은 0.7 GPa이다. 이처럼 고압의 압축 압력에서

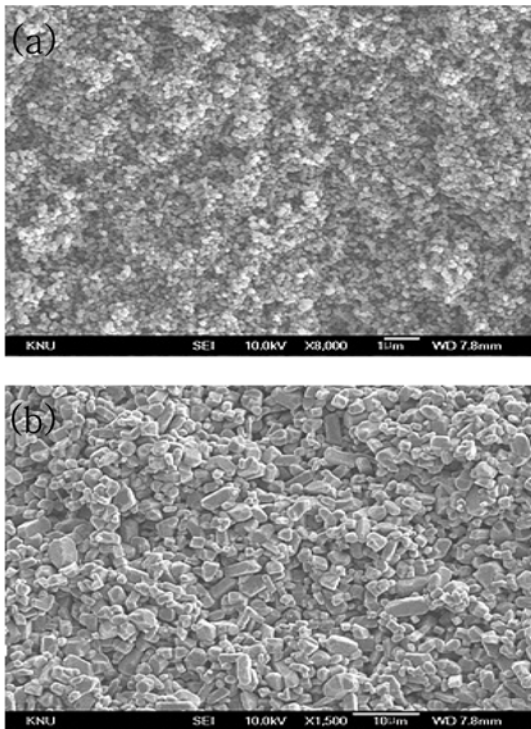


Fig. 8. SEM micrographs of the fracture surface of TiO₂ bulks fabricated by different preparation conditions; (a) MPC (0.7 GPa) + sintering (900°C for 2 h), (b) MPC (0.7 GPa) + sintering (1200°C for 2 h).

크랙이 형성되는 원인은 매우 높은 압축압력으로 인해 성형체 내부에 과도한 탄성 에너지가 축적되고, 축적된 에너지가 소결 과정에서 풀리면서 성형체에 균열을 형성하는 것으로 판단된다. 만일 매우 높은 잔류응력이 부분적으로 존재한다면 균열은 응력을 방출하려고 낮은 파괴영역으로 빠르게 진전될 것이다.

Fig. 7은 초기 자기필스 압축압력 변화에 따른 소결체의 지름과 높이 변화에 대한 수축률을 나타내는 것으로서 소결체의 높이변화에 대한 수축률은 압력이 증가함에 따라 나타나는 변화는 약 10%로 일정한 값을 나타내는 반면에 지름은 16%에서 12%로 감소하였다. 실험 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 0.6과 0.7 GPa에서는 약 12%의 수축률로 일정한 값을 나타냈다. 이와 같은 결과는 자기필스 압축성형장치가 짧은 시간에 매우 높은 압력을 가할 수 있기 때문에 압력이 0.7 GPa로 증가함에 따라 높이 방향으로의 치밀화가 증가되어 소결 후에도 큰 변화가 없는 것으로 생각된다. 그러나 지름의 경우에는 수직인 방향으로 응력을 받기 때문에 수평 방향으로의 소결 과정에서 수축이 더 많이 일어났음을 알 수 있다. 그러나 0.6 및 0.7 GPa의 압축압력에서는 수직방향이나 수평방향 모두 수축률이 일정한 값(10%)을 나타내기 때문에 기존 성형 공정과는 달리 치수제어에 매우 유리할 뿐만 아니라 최적의 MPC 성형 압력임을 알 수 있다.

Fig. 8은 자기필스 압축성형장치로 성형된 시편의 압축방향과 같은 방향으로 파괴한 후 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로서 고온에서 소결한 후에도 TiO₂ 결정립이 미세하고, 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. Fig. 8(a)는 900°C에서 소결된(Table 1의 6번 조건) 시편의 파단면으로서 결정립의 크기는 나노구조를 유지하면서 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 그러나 1200°C에서 소결된 시편은 침상형 입자를 제외하고, 약 5 µm 이하의 입자 크기를 나타냈다. 고온에서 소결되었음에도 불구하고, 초기 분말 100~300 nm 크기의 TiO₂ 결정립은 5 µm 이하의 크기로 증가하였으나 입자의 조대화가 심하게 일어나지 않았다. 이와 같은 주사전자현미경의 미세조직 분석결과는 자기필스 압축성형장치를 이용하여 미세조직을 갖는 TiO₂ 나노 분말을 소결체를 낮은 온도에서 제조할 수 있다는 가능성을 제시하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 자기필스 가압성형장치를 이용하여 TiO₂ 나노 분말을 성형하려는 첫 번째 시도로서 성형압력 변화에 따라 압축한 후 소결한 결과 0.3에서 0.7 GPa로 초기 압축압력이 증가함에 따라 소결체의 밀도는 75%에서 88%로 증가하였으며, 1 GPa 이상의 압력에서는 과도한 탄성에너지 축적 때문에 박리현상이 발생하였다. 자기필스 성형압력 변화에 따른 소결체의 지름과 높이에 대한 수축률 변화는 각각 10~12% 범위를 나타냈으며, 이와 같은 값은 다른 공정보다 50% 낮은 비율을 나타냈다. PVA와 물의 혼합비 변화는 소결체의 최종 밀도 및 수축률 변화에 크게 기여하지 않았음을 알 수 있었다.

결론적으로는 새로운 성형 공정인 자기필스 압축성형장치를 이용하여 세라믹 분말인 TiO₂ 나노 분말의 치밀화 개선의 가능성을 확인하였으며, 성형온도, 다단 압축 및 PVA 양 등과 같은 최적의 성형 조건을 확립한다면 기존 공정보다 우수한 밀도를 갖는 TiO₂ 소결체 제조가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

“본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 ‘차세대소재성형기술개발사업단’의 연구비 지원으로 수행되었습니다.” 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Qianwang, Q. Yitai, C. Zuyao, Z. Guien and Z. Yuheng, Mater. Sci. Eng., **B31**, 261 (1995).
2. J. -H. Song, J. -S. Lee, I. -S. Park and D. -Y. Lim, J. Kor. Ceram. Soc., (in Koran), **37**, 625 (2000).

3. A. Kumpmann, B. Gnther and H. -D. Kunze, Mater. Sci. Eng., **A168**, 165 (1993).
4. M. E. Washburn, Am. Ceram. Soc. Bull., **67**(2), 356 (1998).
5. S. -C. Liao, K. -D. Pae and W. -E. Mayo, Mater. Sci. Eng., **A204**, 152 (1995).
6. S. Zhao, X. Song, I. Zang and X. Liu, Mater. Sci. Eng., **A473**, 323 (2008).
7. C. C. Jia, H. Tang, X. Z. Mei, F.Z. Yin and X.H. Qu, Mater. Lett., **59**, 2566 (2005).
8. B. H. Rabin, G. E. Korth and R. L. Williamson, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2156 (1990).
9. S. J. Hong, G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim and K. S. Lee, Mater. Sci. Eng., A449-451, 401 (2007).
10. R. A. Andrievski, Int. J. Powder Met., **30**, 59 (1994).
11. H. W. Lee, J. H. Lee, H. W. Jun and H. Moon, J. Kor. Ceram. Soc., (in Koran), **37**, 1072 (2000).