

## 분위기와 첨가제가 TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 입자성장에 미치는 영향

박정현 · 최헌진 · 박한수\*

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*홍익공전 요업과

(1988년 6월 9일 접수)

---

### Effects of Additives and Atmospheres on the Grain Growth of TiO<sub>2</sub> Ceramics

Jeong-Hyun Park, Heon-Jin Choi and Han-Soo Park

Dept. of Ceram. Engineering, Yonsei University.

\*Dept. of Ceram. of Hongik Tech Univ.

(Received June 9, 1988)

#### 요 약

분위기와 첨가제에 따른 TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 입자성장을 관찰하였다. 1300°C ~ 1400°C의 온도범위에서 O<sub>2</sub> 분위기에 비하여 CO<sub>2</sub> 분위기에서 입자성장이 활발하게 일어났으며 입계이동 활성화 에너지는 TiO<sub>2</sub> 내 산소이온의 격자확산에 대한 활성화 에너지보다 낮은 값을 나타내었다. 또한 산화물을 첨가한 경우 acceptor 역할의 산화물은 입자성장 증진을, donor 역할의 산화물은 입자성장 억제 효과를 나타내었다. 이와같은 결과로부터 산소빈자리의 농도가 증가하면 고유 입계 이동속도가 증가하고 기공의 입계이동에 대한 저지력이 감소하여 입자성장속도가 증가하고 불규칙 입자성장이 관찰된다고 생각된다. 또한 기공은 격자확산보다는 표면확산에 의해 이동되는 것 같다.

#### ABSTRACT

Effects of atmospheres and additives on the grain growth of TiO<sub>2</sub> ceramics were investigated. In the range of 1300°C ~ 1400°C, grain growth was increased in CO<sub>2</sub> as compared with O<sub>2</sub> atmosphere and the grain boundary migration activation energy was lower than the diffusion activation energy of oxygen ion in TiO<sub>2</sub>. Also, in the case of addition of oxides, the grain growth was increased by oxides acting as a acceptor and inhibited by oxides acting as a donor.

From the above results, when the oxygen vacancy concentration was increased, the intrinsic grain boundary mobility was increased and the pore drag force was decreased due to the rapid densification. Also it seems that the pore was migrated by the surface diffusion rather than lattice diffusion.

## 1. 서론

TiO<sub>2</sub> 세라믹스는 varistor<sup>1)</sup>, oxygen sensor<sup>2)</sup>, Na-S battery의 전극<sup>3)</sup> 등으로 이용되고 있으며 그 응용범위의 확장이 기대되는 분야로서 이와같은 유용성은 TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 비화학양론적 성질에 기인한다. 이에 따라 결함구조와 이에 따른 제반성질의 변화에 대한 연구가 꾸준히 수행되었고 분위기와 첨가제에 의한 결함구조의 변화와 물성의 조절에 대한 연구도 활발히 진행되었다.

한편, TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 물성은 다른 세라믹과 마찬가지로 결함구조와 같은 고유성질의 변화와 함께 미세구조의 변화에도 크게 영향을 받고 있기 때문에 물성의 조절과 재 생산성을 위하여 미세구조의 조절에 대한 연구가 요구된다. 일반적으로 미세구조는 출발 물질의 특성, 성형조건, 소결과정중 입자성장에 의하여 결정되며 이중 입자성장은 미세한 소결조건의 변화에 의해서도 커다란 변화를 가져오기 때문에 미세구조의 조절을 위하여 주목되는 바이다. 따라서 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 미세구조 형성에 큰 비중을 차지하고 있는 입자성장 거동을 분위기와 첨가제에 따른 미세구조 변화를 통하여 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 출발물질 및 첨가제

출발물질은 TiO<sub>2</sub> 특급시약(Junsei Chemical Co., Ltd., >99.5%)을 1150°C에서 2시간 하소하여 일부 존재하는 anatase를 rutile로 전이시킨후 alumina 유발에서 aggregate를 분쇄하여 준비하였다. 첨가제는 2가, 3가 및 5가 산화물인 BaO, CoO, MgO, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 모두 1급 이상의 순도를 갖는 시약을 사용하였다.

### 2.2 시편의 제조

준비한 출발물질을 지름 14 mm의 정화강 몰드를 사용하여 10,000 psi의 압력으로 일축성형하여, siliconit 발열체를 사용한 관상로에서 소결하였다. 소결시 분위기 변화를 위하여 O<sub>2</sub>나 CO<sub>2</sub> 기체를 3 cc/sec의 유입속도로 흘려 주었으며 승온속도는 200°C/hr로 하고 최고온도에서 2시간 유지후 상온까지 기체를 흘려주며 냉각하였다. 한편, 첨가제를 사용하여 소결하는 경우 출발물질에 각 첨가제를 0.2 양이온 %씩 첨가후 plastic jar에 넣고 무수알콜을 혼합매체로 하여 zirconia ball로 10시간 혼합하였다. 혼합

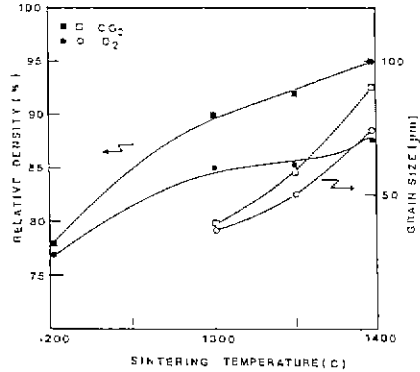


Fig 1 Density and grain size change as a function of temperature.

후 교반하며 건조하여 위의 첨가제를 가하지 않은 당립과 같이 성형하여 공기중에서 2시간 소결하였다

### 2.3 실험 내용

#### 2.3.1 부피비중 측정

부피비중 측정은 KSL 3114 규격에 준하여 행하였고 상대 밀도는 이론밀도와 부피비중의 비로 나타내었다.

#### 2.3.2 미세구조 관찰

소결시편의 미세구조를 광학 현미경으로 관찰하기 위하여 시편을 800, 1000, 1200번 SiC 연미지, 0.05 μm alumina 분말의 순으로 미세연마 하였다. 연마한 시편은 950°C에서 50분간 thermal etching 하고 초음파 세척한 후 관찰하였다.

#### 2.3.3 입도분포 측정

입자성장에 따른 미세구조 변화의 분석을 입도분포, 평균입경 및 입도분포의 표준편차를 통하여 수행하였다. 소결시편의 입도분석을 위하여 먼저 linear intercept method를 이용하여 입경을 측정하였다. 한 시편에서 임의로 선택한 10 개소를 각각 촬영한 광학 현미경 사진에서 다시 각 사진당 80개의 intercept length를 측정하여 각 시편당 800개의 intercept length를 얻었다. 이로부터 Skeptor analysis<sup>4)</sup>에 의하여 입도분포를 구하고 측정된 입경으로부터 평균입경과 표준편차를 계산하였다. 입도분포 곡선은 입경의 지수 log-scale을 X축으로 입경의 빈도를 Y축으로 하는 semi-log plotting 상에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 분위기에서 온도에 따른 밀도와 평

균입경의 변화를 나타낸 것으로 전체적으로 CO<sub>2</sub> 분위기에서 높은 소결밀도를 나타내고 있으며 1300°C 이상의 온도에서 밀도증가는 둔화되는데 비하여 평균입경은 계속 증가되고 있다. Fig. 2는 1400°C의 소결온도에서 유지시간에 따른 밀도와 평균입경의 변화를 나타낸 것으로서 Fig. 1과 같은 경향성을 보여주고 있다. 이와같은 밀도와 평균입경의 관계는 본 실험과 비슷한 온도에서 실험한 Yan의 보고<sup>5)</sup>와도 일치하고 있다.

또한 각 분위기 조건에 따라 나타나는 밀도차는 TiO<sub>2</sub> 내의 주 결함(predominant defect)은 침입형 티타늄 이온(Ti<sub>i</sub>, Ti<sub>i</sub>')와 산소빈자리(Vo)이라는 Kofstad의 보고<sup>6)</sup>와 소결시 율속확산종이 산소빈자리이라는 Whitemore의 보고<sup>7)</sup>로부터 분위기 변화에 따른 산소빈자리농도의 변화로 인하여 소결속도가 영향을 받기 때문이라 생각된다.

Fig. 3은 각 분위기의 1400°C에서 각각 2시간과 8시간 소결한 시편의 미세구조 변화를 나타낸 것으로 O<sub>2</sub> 분위기의 경우 대부분의 기공이 입계에 존재하고 있으며 CO<sub>2</sub> 분위기에 비하여 기공의 크기가 크고 균일함을 알 수 있다. 반면 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우 입계-기공의 분리에 의한 입내기

공의 빈도가 O<sub>2</sub> 분위기에 비하여 많으며 소결시간의 증가에 따라 불규칙 입자성장이 뚜렷이 관찰되고 있다. 이와같은 각 분위기에서의 미세구조 차이는 소결시편의 입도

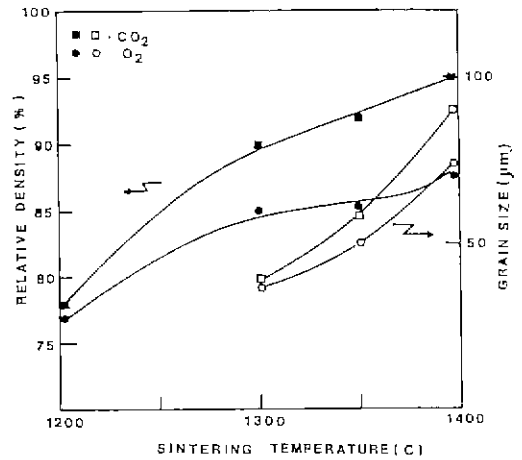


Fig. 2. Density and grain size change as a function of time at 1400°C.

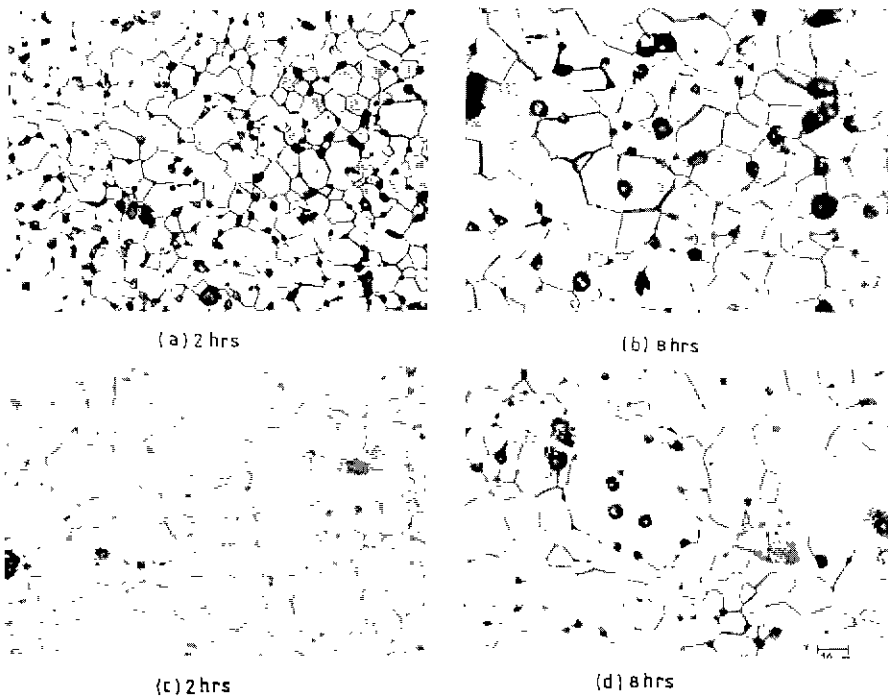


Fig. 3 Microstructures of TiO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C in O<sub>2</sub> [(a), (b)] and in CO<sub>2</sub> [(c), (d)]

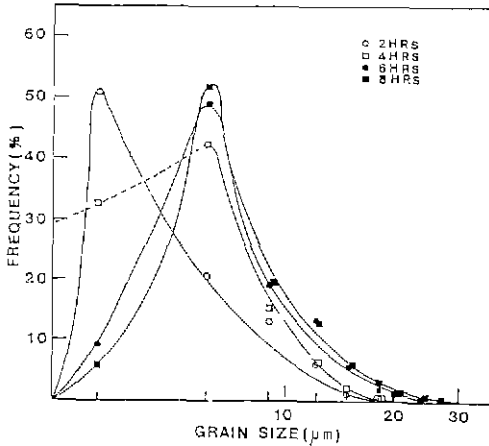


Fig. 4. Time dependence of grain size distributions of TiO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C in O<sub>2</sub>.

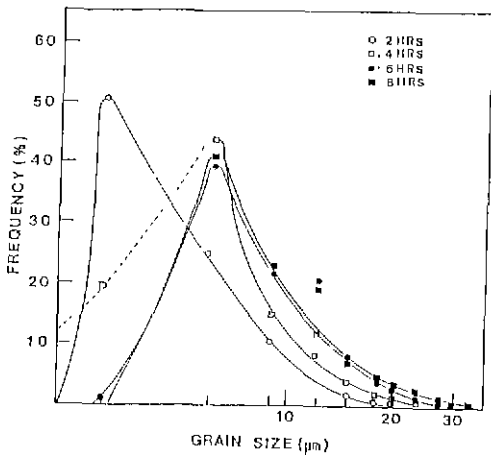


Fig. 5. Time dependence of grain size distributions of TiO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C in CO<sub>2</sub>.

분포 측정에서도 나타나고 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 CO<sub>2</sub>분위기의 경우 분극적 입자성장에 의해 20~30 μm 범위 입경의 빈도수가 보다 많이 나타나고 있다. 또한 Fig. 6의 평균입경에 대한 표준편차의 변화량에 대해서도 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우 보다 큰 기울기를 나타내고 있다. 이상의 결과에서 나타난 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 분위기에서 입자성장거동의 차이는 분위기 변화에 따라 산소분자리농도가 달라지고 이에 따라 Gleiter의 이론<sup>8)</sup>에 의해 고유입체 이동속도가 변화하는 것에 기인한다고 생각할 수 있다. 또한 치밀화 속도와 고

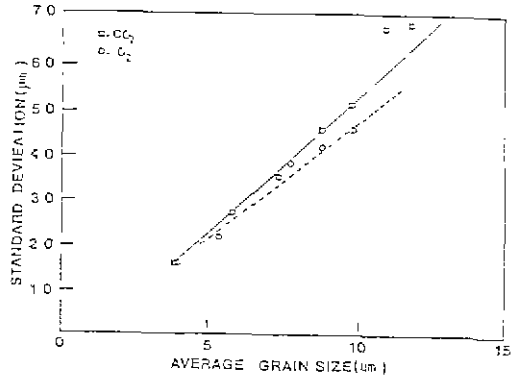


Fig. 6. Standard deviation of the average grain size for the specimens sintered in O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

유입체이동속도의 변화는 입자성장에 큰 영향을 미치고 있는 기공의 입체이동저지 효과를 변화시키면서 미세구조의 차이를 가지온다.

Carpay의 연구<sup>9)</sup>에 의하면 기공이 입체이동에 대해 저지력(drag force)을 유지하기 위하여 기공은 입체에 존재(attachment)하여야 하며 기공의 이동속도는 고유입체 이동속도에 대해 일정한 비를 유지하여야 한다. CO<sub>2</sub> 분위기의 경우 느리게 확산되는 산소이온의 분자리농도가 증가는 치밀화속도, 즉 기공소멸속도를 빠르게하여 기공의 입체 이동에 대한 저지력을 감소시키고 국부적으로 기공이 없는 부분(pore free region)이 나타나게 되며 산소분자리 농도의 증가로 인하여 고유입체이동속도가 증가하기 때문에 전체입체이동속도는 고유입체이동속도에 의해 크게 영향을 받으며 빠르게 이동된다. 이와같은 경우 불규칙 입자성장이 일어날 수 있는 조건에 가깝게 되기 때문에 고립기공이 관찰되며 측정된 평균입경과 입도분포의 표준편차 값이 크다고 생각된다. 반면 O<sub>2</sub> 분위기의 경우 느린 기공소멸과 고유입체이동속도의 상대적 감소에 의한 결과로서 기공은 입체에 존재하며 입체이동에 대해 역제력을 유지하기 때문에 입자성장이 느리고 입자성장에 따라 기공의 조대화가 일어나고 있다고 생각된다.

한편 Yan의 이론<sup>10)</sup>에 의하면 입자성장은 포빈, 격자 혹은 증기거구의 물질이동에 의해 제한받는 기공의 이동속도에 의해 지배를 받는다. 즉 Carpay의 조건을 만족할 경우 입자성장시 기공은 입체이동의 윗속단계로 생각되어 질 수 있다. 따라서 기공의 입체이동에 대한 영향은 소결시 기공의 이동속도에 영향을 미치는 기공의 이동거구에 의하여 크게 좌우된다.

Yan의 이론<sup>10)</sup>에 따르면 Fig. 1과 Fig. 2의 밀도와 평균입경의 관계로부터 기공의 이동기구는 표면확산임을 알 수 있다. 또한 Fig 7은 Carpay의 조건을 비교적 충분히 만족시키는 O<sub>2</sub> 분위기에서 소결한 시편의 측정된 평균입경으로부터 식 (1)에 의하여 입계이동속도를 구하고 이를 온도에 따라 나타낸 것이다.

$$M = 0.42(G/\gamma t) (1 \pm 0.2) \dots\dots\dots(1)$$

여기서, G: 평균입경  
 γ: 입계 에너지  
 t: 시간

식(1)에 의하여 입계이동속도를 구할때 TiO<sub>2</sub>의 입계에너지는 표면에너지와 비슷하다고 가정하여 보고된 값<sup>11)</sup>에 근거하여 1000 erg/cm<sup>2</sup>의 값을 취하였으며 입경측정에서 발생하는 오차의 범위를 20%로 가정하였다. 그리고 식(1)에 대한 적용범위와 한계성은 논의된 바 있다.<sup>10)</sup>

본 실험에서 구한 입계이동의 활성화 에너지는 132.84 KJ/mole의 값을 나타내어 TiO<sub>2</sub>에서 산소이온의 자기확산에 대한 활성화 에너지가 498.84 KJ/mole의 값을 나타

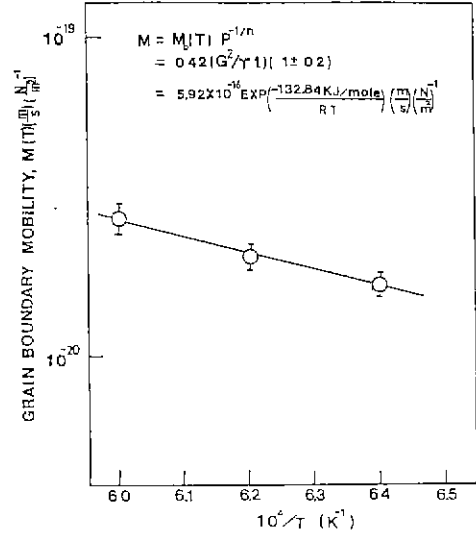


Fig. 7. Grain boundary mobility vs reciprocal absolute temperature for TiO<sub>2</sub> specimens sintered in O<sub>2</sub>.

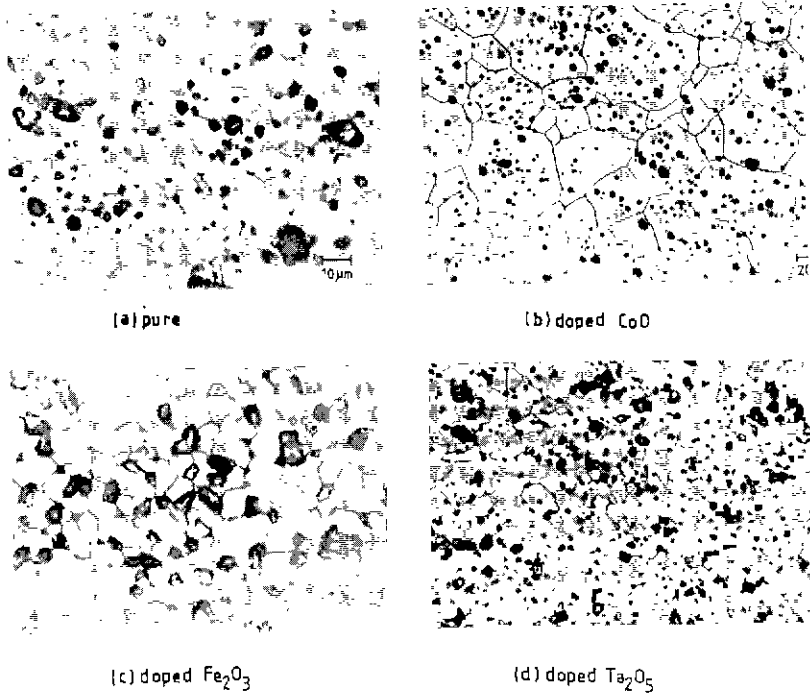


Fig. 8. Microstructures of TiO<sub>2</sub> specimens sintered at 1400°C for 2 hrs in air.

내고, <sup>8)</sup> 소결과정에서 산소빈자리의 격자확산에 대한 활성화 에너지가 615.24 KJ/mole<sup>7)</sup>에 비해 상당히 작은 값이다. 이때 기공의 이동과정이 전체 입계이동의 물속단계라고 가정하면 본 실험에서 구한 입계이동 활성화 에너지는 기공이동기구의 활성화 에너지라고 생각할 수 있다. 따라서 1300°C 이상의 소결온도 범위에서 기공은 격자확산보다 낮은 활성화에너지를 갖는 표면확산에 의해 이동된다고 생각되며, 이 결과는 밀도-평균입경의 관계와도 일치한다.

Fig. 8은 2가, 3가 및 5가 산화물을 각각 0.2 양이온 %로 첨가하여 1400°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것으로서 CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 입자성장을 증진시켰고 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 입자성장을 억제시켰으며 특히 CoO 첨가시 빠른 입자성장과 고립기공이 많이 관찰되었다. 문헌<sup>12)</sup><sup>13)</sup>과 <sup>14)</sup>에 의하면 TiO<sub>2</sub>내 존재하는 산화물 첨가제의 2가, 3가 양이온이 티타늄 이온과 격자치환하면 이에 대응하여 발생하는 전하보상 결함은 산소빈자리이다. 반면, 5가 양이온이 격자치환하면 이에 대응하여 티타늄 빈자리가 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 첨가시 격자치환에 의해 acceptor 역할을 하는 산화물은 TiO<sub>2</sub>의 산소빈자리농도를 증가시키고 Gleiter의 분석에 비추어 고유입계이동속도가 증가하게 된다. 이와같은 고유입계이동속도의 증가는 입계-기공의 분리현상을 초래하기 때문에 acceptor로서 영향이 큰 2가 산화물 첨가시 고립기공이 많이 관찰된다고 생각된다. 반면 donor 역할을 하는 산화

물의 경우 티타늄 빈자리농도의 증가는 산소공공의 농도를 감소시키는 효과를 수반하기 때문에<sup>15)</sup> 입자성장이 억제된다고 생각된다.

Acceptor와 donor 역할 첨가제의 결과는 Table 1에서 보는 바의 같이 여러 경우에서 같은 경향성을 나타내고 Table 2와 Table 3의 보고된 결과와도 일치한다

4. 결 론

TiO<sub>2</sub> 세라믹스의 분위기와 첨가제에 따른 입자성장 거동을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 분위기를 사용하여 소결하였을때 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우 입자성장이 활발하게 일어나고 입계-기공 분리에 의한 불규칙 입자성장이 많이 일어났다.
2. 기공이동이 입계이동의 물속단계라는 가정으로부터

Table 2 Effect of Additives on Grain Growth of TiO<sub>2</sub>.

Additive	Effect on grain growth	Amount of additive	Reference
ZnO	promotion	~ 2.0 (w/o)	12
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	~ 2.50 (w/o)	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	~ 1.0 (m/o)	16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	reduction	~0.0015(Nb/Ti)	17
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	~ 3.0 (m/o)	16

Table 1 Effect of Additives on Grain Growth of TiO<sub>2</sub> Sintered at 1400°C for 2 hrs.

Additive	Effect on grain growth	Amount of additive (cation %)
MgO	strong promotion	0.2
BaO	"	0.2
CoO	"	0.2
NiO	weak promotion	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	reduction	0.2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	"	0.2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	weak reduction	0.2

Table 3. Effect of Additives on Growth of TiO<sub>2</sub> Calcined at 900°C (Ref. 18).

Additive	Effect on grain growth	Amount of additive (m/o)
CuO	strong promotion	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0.50
MoO <sub>3</sub>	"	0.50
CoO	weak promotion	0.50
NiO	"	0.50
MnO <sub>2</sub>	"	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	0.50
Na <sub>2</sub> O	no effect	0.50
WO <sub>3</sub>	"	0.50

구한 기공이동기구의 활성화 에너지는 산소이온의 격자 확산에 대한 활성화 에너지보다 작은 값을 나타내어 기공은 표면확산에 의하여 이동된다고 생각된다.

3. 산화물을 첨가할때 2 가와 3 가 산화물은 입자성장 증진 효과를 나타내고 5 가 산화물은 입자성장 억제효과를 나타내었다.

4. 분위기와 첨가제에 따른 입자성장거동의 변화는 산소빈자리 농도의 변화로서 설명되어질 수 있다

### REFERENCE

1. M. F. Yan and W. W. Rhodes, "Preparation and Properties of TiO<sub>2</sub> Ceramics", *Appl. Phys. Letter.*, **40** 536(1982).
2. T. Y. Tien, H. L. Stadler, E. F. Gibbon and J. Zaczamidis, "TiO<sub>2</sub> as an Air-to-Fuel Ratio Sensor for Automobile Exhaustes", *Am Ceram. Soc. Bull.*, **54** 280(1975).
3. O. W. Johnson and G. R. Miller, "A Metal-Clad Electronic Ceramic Container and Electrode System", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** 706(1977)
4. E. E. Underwood, in *Quantitative Streology*, pp. 110, Addison-Wiley Publishing Company. 1970.
5. M. F. Yan in *Advances in Powder Technology.*, pp. 110, Am. Soc. Metal. Press., 1980.
6. P. Kofstad, in *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, pp. 140, Wiley-Interscience Press, 1972.
7. D. H. Whitmore and Toshihiko Kawai, "Kinetics of Initial Sintering of Vacuum-Reduced Titanium Dioxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (8) 375(1962).
8. H. Gleiter and B. Chalmers, in *High Angle Grain Boundaries*, pp 158, Pergamon Press, 1982.
9. F. M. A. Carpay, "The Effect of Pore Drag on Ceramic Microstructures", in *Ceramic Microstructure '76*, pp.261 Westview Press, (1977).
10. M. F. Yan "Grain Growth in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(7-8). 443(1980)
11. D. T. Lievey and P. Murray, "Surface Energies of Solid Oxides and Carbides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(11) 363(1956).
12. 윤기현, 송효일, 김창수, "TiO<sub>2</sub>의 유전성에 미치는 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 영향", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17**(3) 129(1980).
13. 윤기현, 송효일, 강영환, "TiO<sub>2</sub>의 유전성에 미치는 ZnO의 영향", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17**(2) 75(1980).
14. H. M. O' bryan and M. F. Yan, "Second Phase Development in Ba-Doped Rutile", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12) 615(1982).
15. G. R. Miller and O. W. Johnson, "The Sintering of Conductive Rutile A Model System for Sintering Electronic Ceramics", in *Processing of Crystalline Ceramics*, pp 181. Plenum Press. 1980
16. 박승순, "동결 건조법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>의 상전이 및 전기 전도도" M. S. Thesis, Yonsei University, (1987).
17. M. F. Yan and W. W. Rhodes, "Effect of Cation Contaminants in Conductive TiO Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **53**(12) 8809(1982).
18. Yoshio Iida and Shunro Ozaki, "Grain Growth and Phase Transition of Titanium Oxide During Calcination", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(3), 120(1961).