

저온소성 프릿이 첨가된 $MnWO_4$ 의 소결체의 습도특성

정병해 · *소지영[†] · 김형순

재료 · 금속공학과, *전기제어공학과, 순천대학교

Humidity Properties of Sintered $MnWO_4$ with a Low Temperature Firing Frit

Byunghae Jung, *Jiyoung So[†] and Hyungsun Kim

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering

*Department of Electrical Control Engineering, Sunchon National University, #315, Maegok-dong, Suncheon. 540-742

(2003년 1월 30일 받음, 2003년 2월 17일 최종수정본 받음)

Abstract A low melting borosilicate glass frit was used as an adhesion promoter, which enables $MnWO_4$ to be sintered with in a reasonable sintering temperature range (800~1000°C). The glass was evaluated for glass transition temperature (T_g) and thermal expansion coefficient(α). Mechanical property (Vickers hardness), grain growth, the comparison of lattice parameter and pore distribution of sintered $MnWO_4$ with the frit were methodically discussed. As sintering temperature increased, a typical liquid phase sintering showed the rapid grain growth and high densification of $MnWO_4$ grain, improvement of hardness (until 920°C) and different pore size distribution. Resistance of sintered $MnWO_4$ varied from 450k Ω to 8.8M Ω under the measuring humidity ranging from 30 to 90%. Thus, the results will contribute to the application of glass frit containing sensor materials and their future use.

Key words humidity sensor, $MnWO_4$, frit, sintering

1. 서 론

산업현장에서 생산공정 측면이나 작업환경의 윤택성을 위해 습도의 조절에 대한 중요성이 날로 커지고 있다. 특히, 공기중과 여러가지 분위기 중에 함유되어있는 수분 또는 수증기 양을 측정하기 위한 소자로 습도센서가 수년간 연구되어 왔다.¹⁻⁴⁾ 습도 센서재료의 가장 보편적인 물질로는 적당한 전기전도도 특성을 나타내고 상대적으로 타 물질에 비해 낮은 용융온도를 가지는 $MnWO_4$ 가 사용되어 왔다.

습도센서 중 상온에서 작동되는 것으로 MnO_2 가 많은 관심을 갖고 연구되어 왔으나 소결 중에 열적 불안정성의 문제가 제기되어 최근에는 $MnWO_4$, MnO_2 - $MnWO_4$ 등의 복합체가 연구되고 있다.^{5,6)} 또한 최근에는 테이프 캐스팅법의 발달로 $MnWO_4$ 을 이용하여 약 30-40 μm 두께의 후막센서가 제조가능 하다.⁶⁻⁸⁾ 제조공정상, $MnWO_4$ 자체로 약 900°C 전후의 온도에서 소성이 어려우므로 LiCl을 첨가하여 850°C에서 후막 소성하는 연구가 진행되었다. 그러나 이때 소결조제로 사용된 LiCl의 시효효과로 불안정하여 장시간 동안 사용이 어려운 문제로 제기되고 있다.⁹⁾ 또한 최근에는 줄-겔 코팅법을 이용하여 나노크기의 $MnWO_4$ 을 제조하는 방법이 제안되고 있으

나 공정의 복잡성과 낮은 습도 민감성 등의 문제점을 갖고 있다.⁹⁾

따라서 본 연구에서는 저온에서 소성가능하고, 사용시 장시간 안정하며, 넓은 범위의 기공크기를 갖는 습도센서 개발을 위하여, $MnWO_4$ 에 새로운 유리조성의 프릿을 첨가하여 후막습도 센서를 제조할 수 있는 가능성을 살펴보고자 한다. 이때 소결조건에 따라 소결체의 미세조직과 기공의 관계, 그리고 습도와 저항관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

사용한 $MnWO_4$ 분말 (Aldrich, 99.9%, USA)은 bimodal 형태의 입도 분포를 나타내었으며 0.5 μm 정도의 평균 입경을 나타내었다. 프릿으로 사용한 유리의 조성은 Table 1과 같으며 평균입도 6~8 μm 를 사용하였다. $MnWO_4$ -프릿의 복합체는 mill에서 24시간 혼합 후 CIP (cold isostatic press)를 이용하여 직경 1.5 cm, 두께 1.5 cm의 원형의 펠렛을 제조한 후, 850-100°C 구간에서 30 min-2 h 시간 조건으로 전기로에서 소성하였다.

열분석기 (DTA, differential thermal analysis, DTA-TA 1600, USA)를 이용하여 복합체와 유리프릿의 열적 성질을 조사하였고, TMA (Thermal mechanical analyser, Rheometric, UK)를 통한 유리의 선팽창계수와 유리전이점 그

[†]E-Mail : drsojy@sunchon.ac.kr

Table 1. Composition of glass.

(unit wt%)

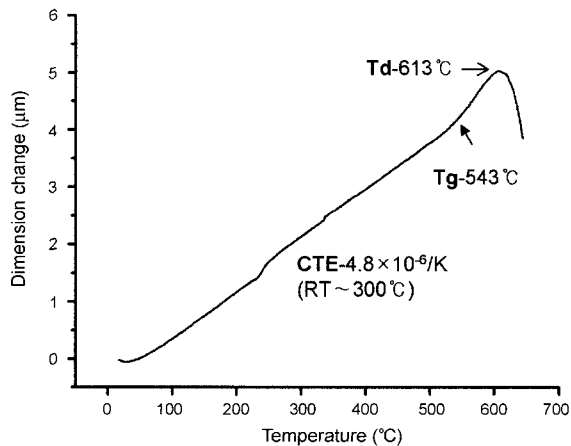
SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	ZnO
76.5	12.8	6.3	3.8	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01

리고, 팽창측정계 (dilatometer) 연화점등을 측정하였다. 주사전자현미경 (SEM, HITACHI, Japan)을 통한 소결체의 미세구조를 관찰하였으며, 밀도와 기공도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 아울러 기공의 분포를 알아보기 위해 수은침입법 (Ag porosimetry, Micromerits, USA)을 이용하였다. 측정된 기공분포에 근거하여 기공분포가 정규분포의 형상으로 나타난 소성 온도에서 소성된 시편에 대해서 시편 양면에 은(Ag) 전극을 도포 한 후 항온항습조에서 상대습도 범위 30에서 90RH에서, 측정 온도는 30, 40, 50°C에서 저항을 LCR미터 (ED EDC-1620)를 사용하여 120 Hz에서 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

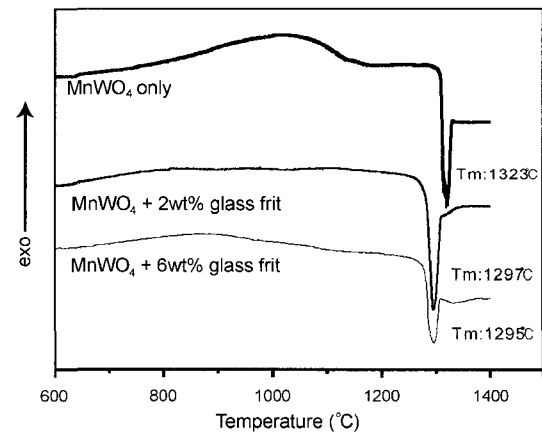
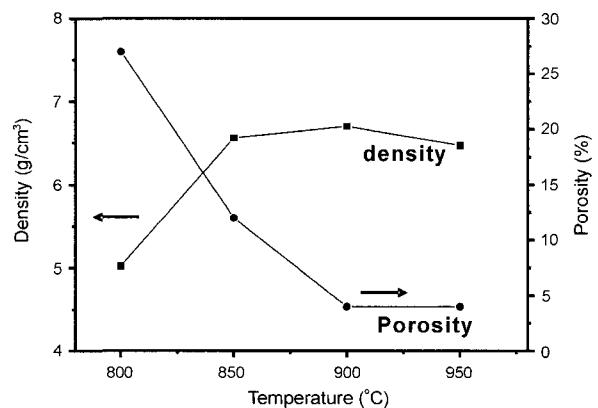
MnWO₄의 소결에 소결조제로 사용된 프릿의 유리전이점(T_g)은 543°C, 열팽창측정계의 연화점 (T_d)은 613°C, Littleton softening 점 (T_s)은 780°C, 그리고 선팽창계수 4.8×10⁶/K 이었다. 열분석결과로 MnWO₄는 약 1323°C에서 용점이 나타났으나 프릿이 첨가된 복합체는 약간 낮은 1297°C로 측정되었으며, frit 첨가량(2,6 wt%)에 따른 용점의 변화는 없었다(Fig. 2). 프릿이 첨가된 MnWO₄ 소결의 시작온도를 고려할 때, 일반실험실에서 예측한다면 MnWO₄ 단일상의 소결에 필요한 최저온도는 3/2T_m인 약 880°C가 되며, 또한 프릿의 점성유동을 하는 온도로 최소한 T_s 이상인 약 800°C 정도로 예측된다. 따라서 MnWO₄에 프릿을 첨가한 소결체의 소결온도는 850°C 이상의 조건에서 고려되었다.

Fig. 3에서와 같이, MnWO₄의 복합체는 850°C 이상에서는 밀도의 변화가 없었으며 기공도는 감소하는 경향을 보이다가 900°C 이상에서는 일정하게 나타났다. MnWO₄의

**Fig. 1.** Result of thermal expansion curve of a glass (frit composition).

이론밀도는 7.25 g/cm³ (JCPDS No. 72-0478)이므로 결보기 기공도가 가장 낮으며 소결체의 최대밀도를 나타내는 900°C에서 소결체는 이론밀도의 91%에 도달한 것으로 보인다.

순수 MnWO₄ 입자의 소결거동을 살펴 보았을 때 소성 온도 900°C까지 도달하였을 때 결정립의 성장은 나타나지 않았다. 950°C 온도에서 비로소 평균 1 μm의 결정립 크기로서 소결의 초기단계로 볼 수 있었다(Fig. 4(c)). 그러나, 6wt%의 프릿첨가시 Fig. 5에서 나타낸 것 같과 같이 850°C의 비교적 낮은 온도에서도 급격한 입자성장으로 결정립사이에 전형적인 액상소결의 미세조직이 나타났다. 따라서 이러한 급작스런 결정립의 증가는 소결체의 기계적 물성에 악영향을 미칠 것으로 사료된다. 반면, 프릿이 2wt%첨가된 MnWO₄의 소결은 소결온도의 변화에 대해 현저한 입자성장의 변화와 조대한 결정립의 성장을 유도하는 결과(Fig. 6)를 나타냈다. 특히 큰 결정립은 소결은 폐기공의 생성을 초래하였다. 900°C 부근

**Fig. 2.** Thermal analysis of glass, glass(2 and 6wt%)/MnWO₄.**Fig. 3.** Density and open porosity of sintered MnWO₄/2wt% frit as a function of sintering temperature.

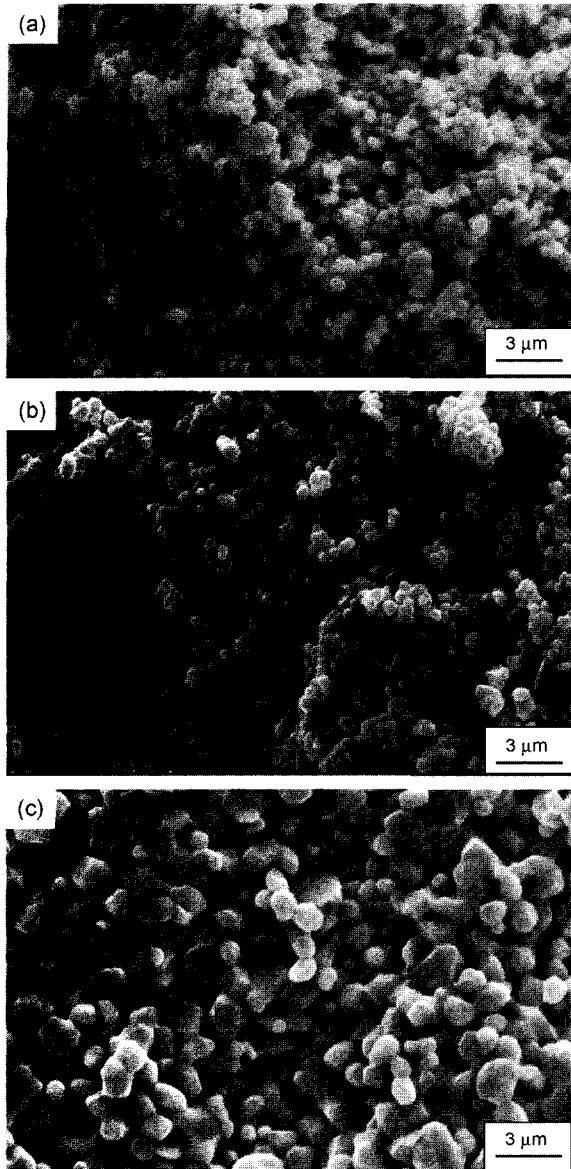


Fig. 4. SEM microstructure of sintered MnWO_4 only at different sintering temperature for 1 h at (a) 800°C (b) 900°C and (c) 950°C.

에서는 비균질의 결정립조직을 나타내었으나 (Fig. 6(b)) 950°C 이상에서는 보다 균질 미세조직을 보였다. 또한 800°C의 온도에서 고상으로 존재하는 프리트가 900°C 이상에서는 액상으로 변하여 소결조제의 역할을 관찰할 수 있다.

Fig. 7는 온도의 증가에 따라 결정립 크기 변화를 보여 주는데 900°C 이상에서 급격한 증가를 보여준다. 이것은 프리트의 액상 분율이 증가되어 MnWO_4 의 소결을 촉진시키는 역할을 하였다. 이 결과는 Fig. 3의 밀도와 기공도의 변화에서 나타났듯이 900°C부터 나타난 낮은 기공도는 치밀한 조직에 의하여 결정립의 조대결과를 초래한 결과와 같다. 온도증가와 함께 액상량은 증가되어 치밀화를 유도하였으나, 한편 크게 입자성장을 초래하여 기계적 강도를 저하시킬 수 있는 조직을 만들었다. 이 소

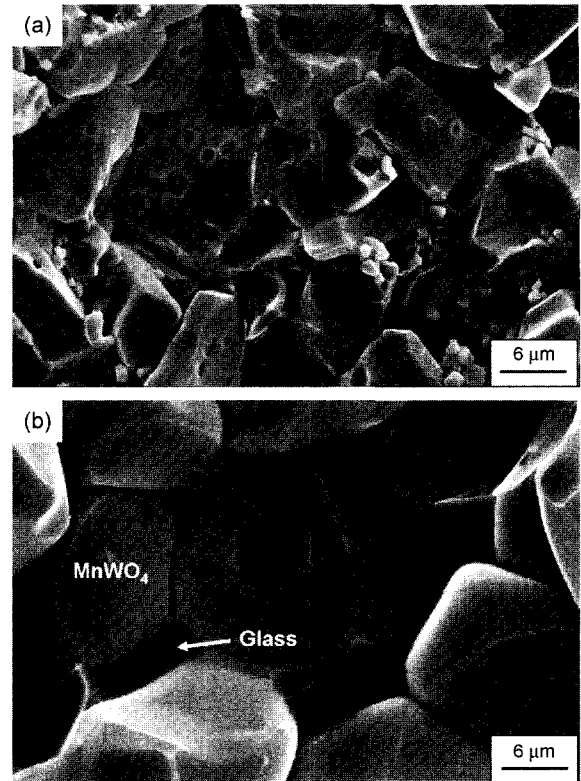


Fig. 5. SEM microstructure of sintered $\text{MnWO}_4/6\text{wt}\%$ frit at different sintering temperature for 1 h at (a) 850°C and (b) 950°C.

결체의 기계적 강도를 간접적인 방법인 비커스 경도를 측정하여 Fig. 8에 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이 소결체의 경도값은 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 920°C에서 극대값 (3.3 GPa)을 나타낸 후 감소하였다.

프릿을 이용한 MnWO_4 소결체 (1000°C, 1 h)의 결정상은 소결전 MnWO_4 와 비교하였을 때 (Fig. 9a) MnWO_4 고용체로 나타났다 (Fig. 9b). 소결전의 분말 MnWO_4 는 JCPDS의 No. 72-0478과 일치되며 $a = 4.8925\text{Å}$, $b = 5.7792\text{Å}$, $c = 5.5335\text{Å}$, $\alpha = 90.7^\circ$, $\beta = 82.1^\circ$, $\gamma = 88.0^\circ$, cell 부피 = 154.8Å^3 의 triclinic 구조로 나타났다. 그러나 소결체의 격자상수는 $a = 4.9508\text{Å}$, $b = 5.8648\text{Å}$, $c = 5.7839\text{Å}$, $\alpha = 92.5^\circ$, $\beta = 87.6^\circ$, $\gamma = 85.4^\circ$, cell 부피 = 167.0Å^3 의 triclinic 구조로 조사되었다. 따라서 이 소결체의 결정상은 순수 MnWO_4 의 격자상수를 비교하였을 때 $\Delta a = 0.0583\text{Å}$, $\Delta b = 0.0856\text{Å}$, $\Delta c = 0.2504\text{Å}$, cell부피, $\Delta V = 12.2\text{Å}^3$ 의 증가로 c축 방향의 큰 증가와 부피의 증가는 이온의 크기가 $\text{Mn}^{4+}(0.80\text{Å})$, $\text{W}_4^{+}(0.62\text{Å})$ 에 근접되는 $\text{Si}_4^{+}(0.42\text{Å})$, $\text{Na}_1^{+}(0.97\text{Å})$, $\text{Al}_3^{+}(0.51\text{Å})$ 등이 치환되거나 또는 상대적으로 작은 크기의 $\text{B}_3^{+}(0.20\text{Å})$ 이 침입한 MnWO_4 의 고용체의 생성에 기인된다. 특히 Fig. 9에서 MnWO_4 고용체의 회절 상대강도가 순수 것과 다른 것은 Fig. 5(d)에서 잘 보여주는 우선방위의 결정상의 모양과 관련된다. 가장 높게 나타난 $2\theta = 18.43, 37.25$ 의 각

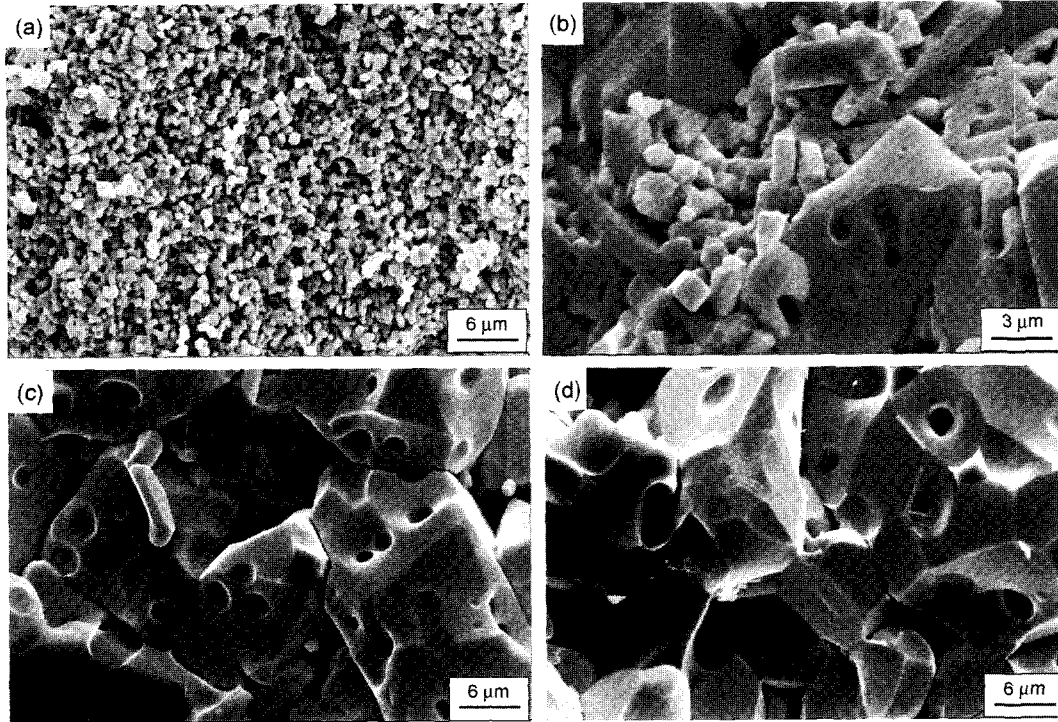


Fig. 6. SEM microstructure of sintered MnWO₄/2wt% frit at different sintering temperature for 1 h at (a) 800°C (b) 900°C (c) 950°C, and (d) 1000°C.

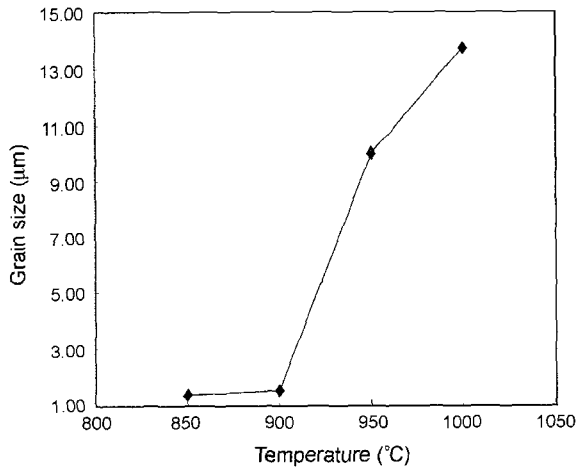


Fig. 7. Grain size of sintered samples as a function of temperature (MnWO₄/2wt% glass frit).

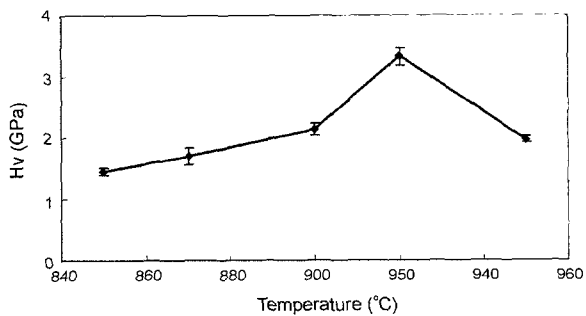


Fig. 8. Hardness of sintered MnWO₄ under the load of 500 gf.

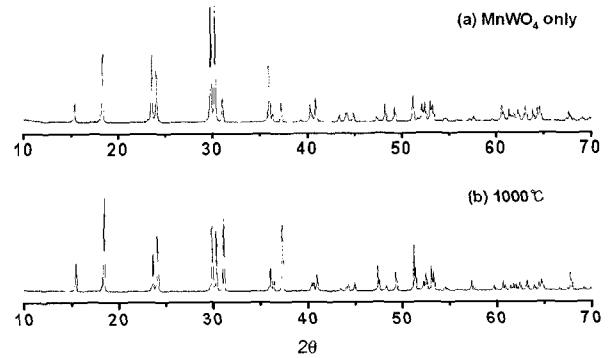


Fig. 9. XRD result of (a) raw material, MnWO₄, and (b) sintered MnWO₄.

각 (100), (200) 에서 <100> 방향과 또한 $2\theta = 31.09, 51.19, 67.69$ 에서 각각 (020), (130), (041)에서 나타난 높은 강도도 관련되는 것으로 보인다.

소결온도의 변화에 따른 소결체의 기공크기의 분포가 Fig. 10에 나타나 있다. 기공의 크기는 소결 온도가 올라감에 따라, 전반적으로 작아지는 경향을 따르고 있다. 특히, 온도가 950°C 이상의 온도에서는 기공의 크기, 100 nm 이하의 미세 기공들이 분포함을 알 수 있었다. 이 현상은 이 온도에서 충분히 액상상태로 변화한 유리 프리트가 조대해진 MnWO₄ 결정립들의 경계면과 공극들을 채움으로써 기인한 결과로써 본다. Fig. 10은 두 가지 종류의 기공분포를 나타내고 있다. Fig. 10(a),(c),(d)는 단일분포 (monodisperse, singlemode) 그러나 Fig. 10(b)는 이중 분포 (bimodal)를 나타내는데 이것은 소결

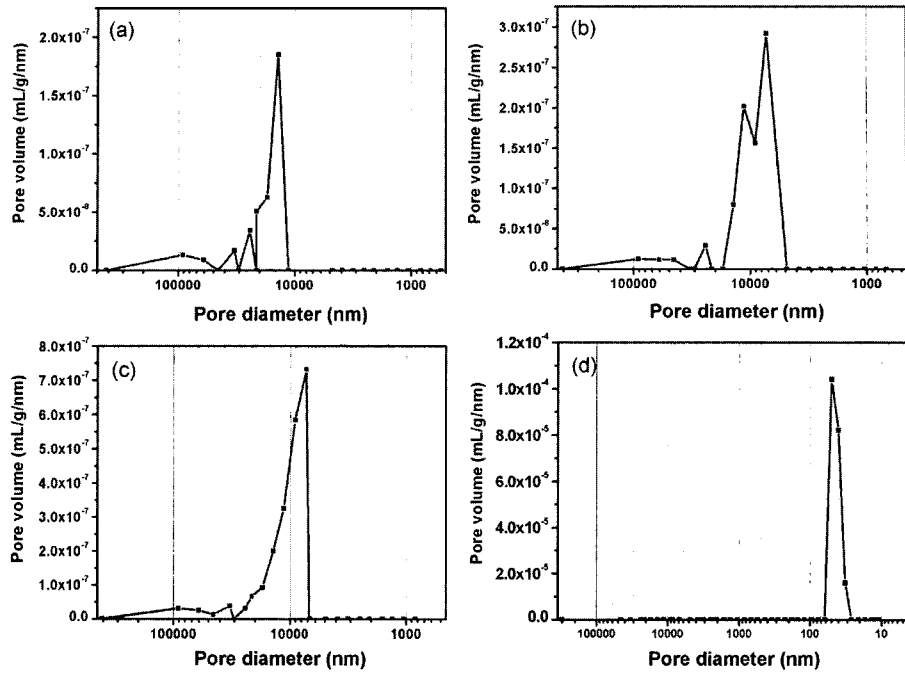


Fig. 10. Pore size distribution of sintered MnWO_4 for the different sintering temperature, at (a) 850°C (b) 870°C (c) 920°C and (d) 950°C.

Table 2. Properties of sintered samples.

(sintering time: 1 h).

Sintering temperature	Apparent density (g/cm^3) ^a	Apparent porosity (%) ^a	Mean pore diameter (μm) ^b	Pore size distribution (μm) ^b	Pore type ^b
800°C	5.02	27	-	-	-
850°C	6.6	12	16	10~90	-
870°C	-	-	11	7~90	Bimodal
920°C	6.5	3.9	11	7~90	Single mode
950°C	6.5	4	0.05	0.03~0.05	Single mode
1000°C	-	-	0.06	-	-

^a by Archimedes technique

^b by Mercury porosimetry

온도 870°C 전후에서 찾아볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 5(b)의 900°C에서 볼 수 있듯이 프리트의 영향을 받지 못한 MnWO_4 와 프리트조성의 확산에 의하여 결정립 성장에 의한 조대한 MnWO_4 의 두 종류의 결정립의 크기분포와 일치하고 있다. Table 2는 소결체의 물리적 특성과 기공의 특성을 소결온도에 따라 정리하였다.

습도감지 원리에서 켈빈 반경을 고려하여 보면,¹⁰⁾ 기공 분포에서 특정한 크기에서 기공도가 높을 경우는 그에 해당하는 켈빈 반경을 갖는 물 입자에 의해서 높은 감도를 나타내는 편이기 때문에 가능한 한 어느 정도까지는 기공분포가 광역으로 분포하는 상태를 갖는 것이 요구된다. 본 연구에서 Fig. 10의 기공분포 곡선을 이용하여, 870°C와 920°C에서 소성된 MnWO_4 시편이 습도 센서의 조건으로 기공분포가 광역으로 분포하고 있다고 판단된다. 950°C에 소성된 시편은 기공분포가 광역이기는 하지만 기공의 크기가 작은 쪽에 모여 있어서 센

서로 활용한다면 고 습도 영역에서 감도가 낮고 그 자체 저항의 크기가 크게 나타날 것으로 예측되어 습도 특성 측정에서 제외했다. 또한 Fig. 8에서 언급한 바와 같이 실제 870°C에서 소성된 시편은 기계적인 물성측면에서 충분한 강도를 가지지 못하므로 이보다 약간 높은 소성온도인 920°C에서 30 min, 1, 2 h 동안 소성된 시편에 대하여 습도특성을 측정하였다.

소성시간에 대한 영향을 Fig. 11에 나타냈다. 2 h의 소성시간을 갖는 시편은 저항이 수십 MΩ 단위로 나타나서 측정이 불가능하였다. 측정 결과, 소성시간이 길어질수록 습도 변화에 따라 저항이 크게 증가되었다. 그 이유는 시편이 치밀 화되어 작은 기공의 분포가 늘어나서 (Fig. 10) MnWO_4 재료 자체가 가지고 있는 20 MΩ이상의 큰 저항 영향이 전체 습도 영역에서 나타나기 때문에 광역 상대습도 변화에 따른 저항변화의 범위가 크게 변화하지 않고 MΩ단위에서 변화한다고 판단된다. 따라

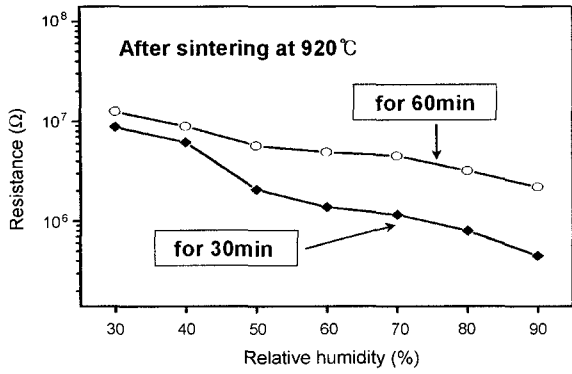


Fig. 11. Resistance vs. relative humidity of sintered MnWO₄ at 920°C for 30 and 60 min (experimental condition: at 40°C in atmosphere).

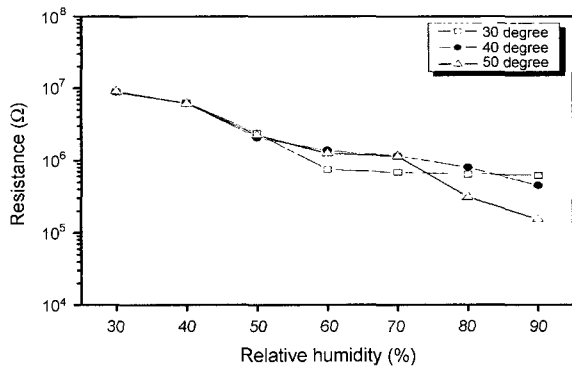


Fig. 12. Resistance vs. relative humidity of sintered samples (at 920°C for 30 min) for different experimental temperatures (30-50°C).

서 1 h 이상 소성된 시편의 경우 고습도 영역에서 센서로서의 높은 감도를 기대할 수 없다고 판단된다. 일반적으로 습도 측정 시에 센서에 일정전압을 걸어주고 저항 변화에 따른 센서에 걸리는 전압의 변화를 감지하는 방법을 사용한다. 이때 저항이 광역 상대 습도 영역에서 MΩ단위의 변화를 일으키고 있다면 이를 이용하여 전압의 변화를 얻어 습도를 감지하기 어렵다고 판단된다.

Fig. 11의 소성시간의 영향이 나타내는 결과를 고려하여, 920°C에서 30 min 동안 소성된 시편에 대해 각각 30, 40, 50°C의 측정 온도변화에 따른 습도-저항특성을

측정하였다. 고 습도 영역에서만 저항의 차이를 보이는 양호한 온도 특성을 나타내고 있다. 이는 센서로서 사용 시에 온도의 영향을 적게 받을 것으로 판단할 수 있는 근거가 되며 문헌에서 알려진 특성들과 잘 일치하는 센서 특성의 경향성 (고 습도 영역에서 kΩ단위의 저항 저 습도 영역에서 MΩ단위의 저항)을 나타내고 있다(Fig. 12).⁹⁾

4. 결 론

저온에서 소성가능하며 장 범위 기공크기를 갖는 MnWO₄계의 습도센서재료에 새로운 산화물조성의 프린트를 첨가하여 후막습도 센서를 제조하여 물성을 평가하였다. 850-950°C의 온도조건에서 얻어진 다양한 기공분포 특성, 결정립성장 특성, 그리고 기계적 물성치를 고려할때, 920°C에서 30분간 소성 한 소결체에서 수백 kΩ에서 수 MΩ까지 변화하는 센서재료로서의 응용성을 기대할 수 있는 저항-상대습도특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 순천대학교 공과대학 학술재단 공모과제 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. F. W Dunmore, J. Res. U.S. National Bureau of Standards, **23**, 701 (1939).
2. K. Otsuka, S.W. Kinoki, and T. Usui, *Denshi-Sairyō*, **9**, 68 (1980).
3. B. M. Kulwichi, *J. Am. Soc.*, **74**, 687 (1991).
4. N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sensors and Actuators*, **10**, 379 (1986).
5. A. M. Edwin Suresh Raj, C. Mallika, O. M. Sreedharan and K. S. Nagaraja, *Mater. Letters*, **53**, 316 (2002).
6. W. Qu and J. U. Meyer, *Sensors and Actuators, B*, **40**, 175 (1997).
7. W. Qu and J. U. Meyer, *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 593 (1997).
8. U. Eellwo, P. Keller and J. U. Meyer, *Sensors and Actuators*, **A61**, 298 (1997).
9. W. Qu, W. Woldarski and J. U. Meyer, *Sensors and Actuators*, **B64**, 76 (2000).
10. E. Traversa, *Sensors and Actuators*, **B23**, 135 (1995).