

Optimization of sintering process of the far-infrared radiation ceramic

Jae Hwa Park, Hyun Mi Kim, Hyo Sang Kang, Jae Sang Choi, Bong Geun Choi, Ki Woong Nam*, Han Woo Nam* and Kwang Bo Shim†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

*Hanbit Nano Ltd., Anyang 13939, Korea

(Received January 25, 2016)

(Revised January 29, 2016)

(Accepted February 12, 2016)

Abstract Far-infrared radiation ceramic is an attractive material that provides thermal therapy by permeating the infrared rays into the deep inside of the human skin. Therefore, it is currently used for thermal therapy devices, thermal mat, heating equipment and so on. This work aims to optimize the sintering process of the far-infrared radiation ceramic with the process parameters of temperature and time. A variety of characterization tools have been used to investigate the optimal sintering condition of far-infrared radiation. The phase of far-infrared radiation ceramic was characterized by using X-ray diffraction (XRD) and microstructure of fracture surface was studied by scanning electron microscopy (SEM). The FT-IR was also performed to measure the far-infrared emissivity.

Key words Far-infrared ray, Ceramic, Far-infrared radiation ceramic, Sintering process

원적외선 방사 세라믹의 소결공정 최적화

박재화, 김현미, 강효상, 최재상, 최봉근, 남기웅*, 남한우*, 심광보†

한양대학교 신소재공학부, 서울, 04763

*(주)한빛나노의료기, 안양, 13939

(2016년 1월 25일 접수)

(2016년 1월 29일 심사완료)

(2016년 2월 12일 게재확정)

요약 원적외선 방사세라믹은 인체의 피부 안쪽으로 깊숙이 적외선을 침투시켜 온열 및 치료환경을 주는 매력적인 재료로써, 열적 치료 장치, 온열 매트, 히터 등과 같은 분야에 많은 응용이 되고 있다. 본 연구에서는 소결 온도와 시간을 변화시킴으로써 높은 방사율을 가지는 원적외선 방사세라믹의 소결 조건을 최적화하고자 하였다. 원적외선 방사체의 상 분석은 XRD로, 그 파단면의 미세구조는 SEM을 이용하여 분석하였다. 원적외선 방사율의 측정은 FT-IR으로 행하여, 결과를 종합적으로 해석하여 소결체의 최적 공정 조건을 확립하였다.

1. 서론

원적외선은 1800년경 최초로 발견된 이후, 의료뿐만 아니라 국방, 에너지 등 다양한 분야에서 그 기능이 사용되고 있다[1-3]. 특히, 의료분야에서는 혈액순환촉진, 심혈관계치료, 피부질환, 암세포억제, 대사기능 촉진 등에서 많은 효과가 있다[3-8]. 이는 지구의 생명체가 흡수하는 에너지 파의 파장대가 6~12 μm 에 집중되어 있고,

원적외선의 파장대가 3~1000 μm 범위 내에 있으므로 공명흡수 작용이 일어나 유기물의 내·외부에 온도상승을 통해 세포를 활성화시키기 때문으로 보고하고 있다 [1, 8, 9].

건강에 대한 관심이 증가하면서 신소재 분야에서도 건강을 위한 소재 및 제품들이 개발되고 있다[10-12]. 모든 물질은 에너지를 받을 경우, 어떠한 형태로 그 에너지를 방출하는 과정을 거친다. 이러한 과정을 복사라고 하는데, 대부분의 금속의 복사율은 약 40% 미만인 반면에 세라믹의 경우 약 70% 이상이다[13, 14]. 이러한 이유로 원적외선 방사 세라믹에 관한 많은 연구가 이루어지고 있는데[15], 맥반석, 토르말린, 금강석, 화산석,

†Corresponding author
Tel: +82-2-2220-0501
Fax: +82-2-2291-7395
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

적철석, 방해석 등은 원적외선을 방사한다고 알려진 광물이며, 이는 원적외선 방사체 제조에 흔히 혼합되어 사용되는 재료이다[13-17]. 원적외선 방사 세라믹이란 가열 시 3 μm 이상의 원적외선을 방출하는 물질을 일컫는데, 이 세라믹 원료는 순도 및 조성의 편차를 보이게 되어, 이에 대한 원적외선 방사 제품의 소결 조건의 최적화가 필수적이다[16].

본 연구에서는 동일한 조성에서 다양한 공정 변수를 적용하여 원적외선 방사 세라믹을 제조하여, 구조적 특성 비교 및 원적외선 방사율을 측정함으로써, 원적외선 방사 세라믹의 제조 공정을 최적화하고자 하였다.

2. 실험 방법

초기 원료는 (주)한빛나노의료기 측에서 제품생산에 사용하는 조성과 동일한 것으로, 이는 맥반석, 금강약돌, 세리사이트, 흑운모, 토르말린, 화산석, 엽장석을 자체 노하우로 설정한 혼합비로 혼합한 형태의 분말이다. 현재 (주)한빛나노의료기에서 제품으로 사용하고 있는 형태로 성형한 시편을 제공받아 소결하였고, 원적외선 방사율을 측정하기 위한 판상의 시편으로 제조하였다. 원적외선 방사율을 측정하기 위한 시편의 제조는 우선 혼합된 원료 분말을 D.I water를 용매로 하여 6시간 동안 ball mill을 한 후, 전기 오븐으로 60°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 원적외선 방사율 측정에 적합한 형태로 자체 제작한 성형몰드(4 × 4 cm²)로 성형체를 제조하였다. 정확한 온도에서 시편 제조를 위해 thermocouple 부근에 위치한 고순도 알루미늄 plate 위

에 시편을 놓고 소결하였다. 소결 조건으로 승온속도는 5°C/min로 고정하고, 1000~1200°C에서 10~60분 사이에서 행하였다. 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법을 활용하여 측정하였으며 총 5회에 걸쳐서 평균값과 표준편차를 계산하였으며, 결정구조 분석은 X-선 회절(RAD-C, Rigaku, Japan)를 사용하여 측정하였다. 파단면의 표면 형상은 주사전자현미경(JSM-5900LV, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 원적외선 방사에너지 및 방사율의 측정은 Fig. 1에 제시된 본 연구에 적합하게 구성된 FT-IR spectrometer(M2400-C, MIDAC Ltd., USA)를 활용하여, 흑체와 대비하여 비교 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 소결 시간을 1시간으로 고정하고, 온도변화에 따라 소결한 원적외선 방사체의 모습이다. 1000°C, 1050°C에서 소결한 시편의 경우 표면광택이 없고, 부피변화가 없는 것으로 미루어 볼 때, 소결화가 덜 이루어진 것으로 판단된다. 1100°C에서 소결한 시편의 경우 (주)한빛나노의료기 측에서 제공한 시편과 유사한 색상과 광택을 보여주었을 뿐만 아니라, 소결에 따른 부피수축이 진행된 것으로 볼 때 소결 반응이 잘 진행된 것으로 판단된다. 1150°C 이상에서 소결할 경우 1100°C에서 소결하였던 것과 유사하지만, 기존에 성형한 표면의 표면의 6각형의 형상이 무더졌음을 알 수 있고, 1200°C에서는 표면의 피라미드 돌기형상이 모든 용융되어 사라지고, 부피가 오히려 팽창하였다. 이는 시편 내에서 원료가 용융되어 유리화가 진행된 것으로 판단된다. Fig.

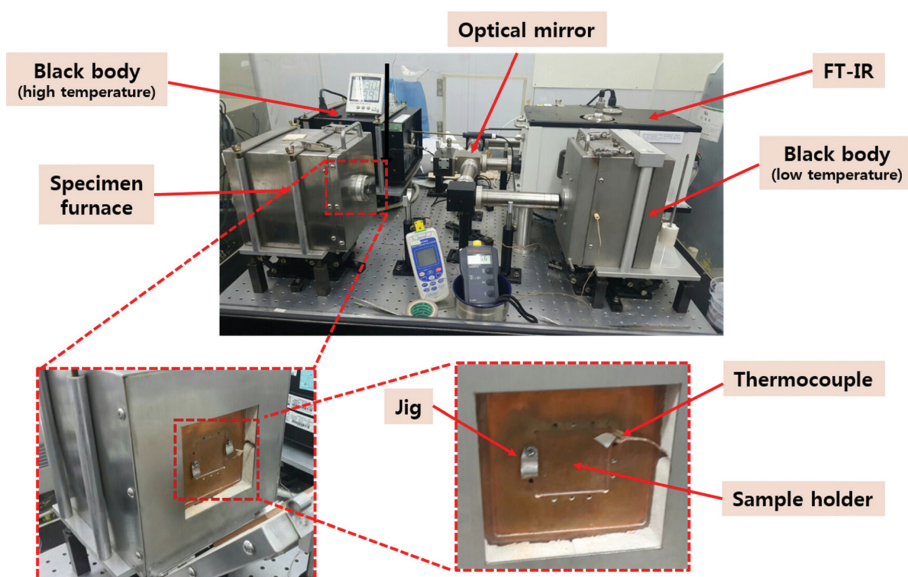


Fig. 1. FT-IR measuring lay-out for far-infrared irradiating ceramic.

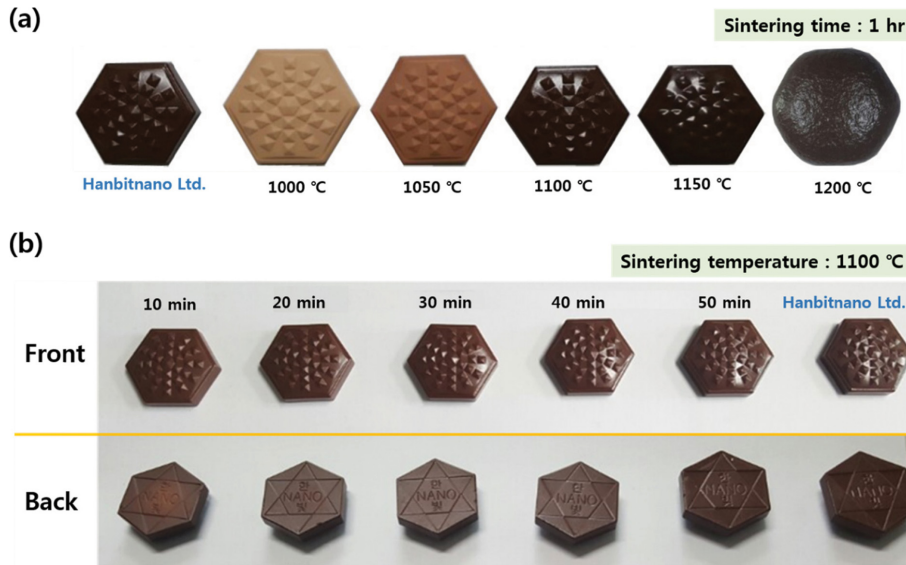


Fig. 2. Photos of sintered specimens with the different sintering conditions : (a) sintering time, (b) sintering temperature.

2(b)는 소결 온도를 1100°C로 고정하고, 10~50분 사이에서 소결한 시편의 사진을 보여준다. 시편들은 모두 갈색 빛을 띠었으며, (주)한빛나노의료기 제품과 유사한 외

관을 보였다. 하지만 10분, 20분에서 소결한 시편의 경우 뒷면의 중앙 부분의 색상은 다른 부분과 다름을 확인할 수 있었는데, 이는 소결 시간이 짧아 충분히 진행되지 못한 채 소결 과정이 종료되었다고 판단되며, 유관상으로 보이는 표면의 광택 또한 거의 없음을 확인할 수 있었다. Fig. 3(a)는 Fig. 2(a)에 나타난 시편의 밀도 값을 나타낸다. 성형체와 1000~1050°C의 시편의 경우 포수 무게의 측정을 위해 물속에 시편을 넣었을 때, 입자들간의 결합력이 약하여 일부가 분해되어 밀도의 측정에 어려움을 보였다. 반면에 1100°C 이상의 온도에서는 온도가 증가함에 따라서 밀도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 유리화가 진행 됨에 따른 내부의 휘발물질들이 기화되어 밀도가 감소했을 것으로 판단되며, 이 결과는 미세구조의 관찰내용과 일치한다. Fig. 3(b)는 Fig. 2(b)의 시편의 밀도 값을 나타낸 결과이다. 소결 시간이 증가함에 따라서 시편의 밀도 값이 점점 감소하는 경향을 보이는데, 이 또한 소결 시간이 증가함에 따라서 휘발되는 물질의 양이 증가하여, 내부의 미세구조에 영향을 끼쳤으리라 판단되며, 이 결과도 후에 나올 미세구조의 관찰 내용으로 확인할 수 있다.

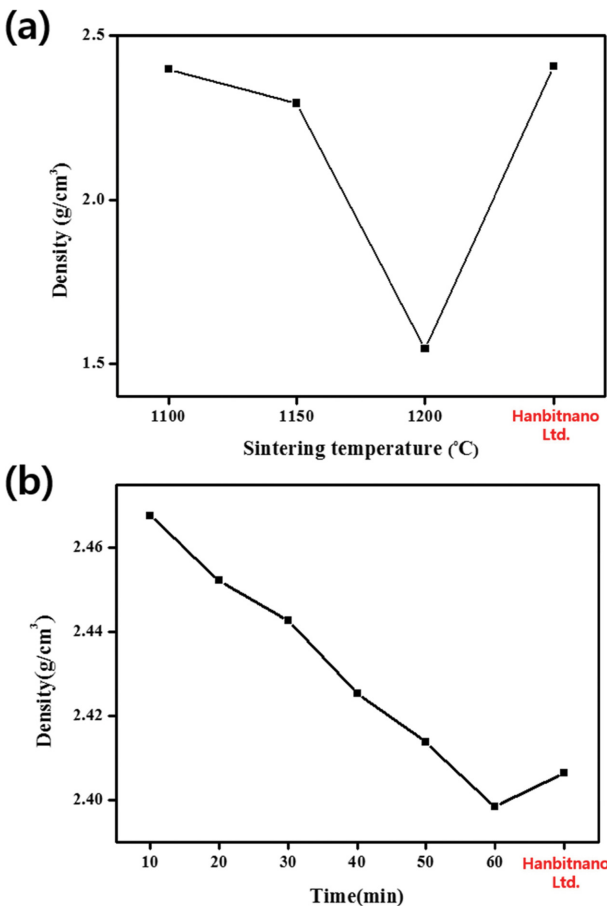


Fig. 3. Density of sintered specimens with the different sintering conditions: (a) sintering time, (b) sintering temperature.

Fig. 4(a)는 1000~1200°C 사이의 온도에서 1시간 동안 소결한 시편의 XRD 분석결과를 보여준다. 원료 분말에 포함된 맥반석의 조성은 주로 SiO₂와 Al₂O₃로 구성되어 있었으며, 소량의 다른 성분들이 포함되어 있다 [13, 18]. 1150°C 이상의 소결 온도에서는 주 peak 이외의 peak 들은 보이지 않았으며, 1200°C에서는 비정질의 형태를 보였다[19-21]. 이는 앞서 보여준 사진에서의 현상의 원인을 반증한다. Fig. 4(b)는 1100°C 온도에서 10~50분에서 소결한 시편의 XRD 패턴을 보여 주는 데, 소결시간이 증가할수록 주 peak의 intensity가 점점 감소하

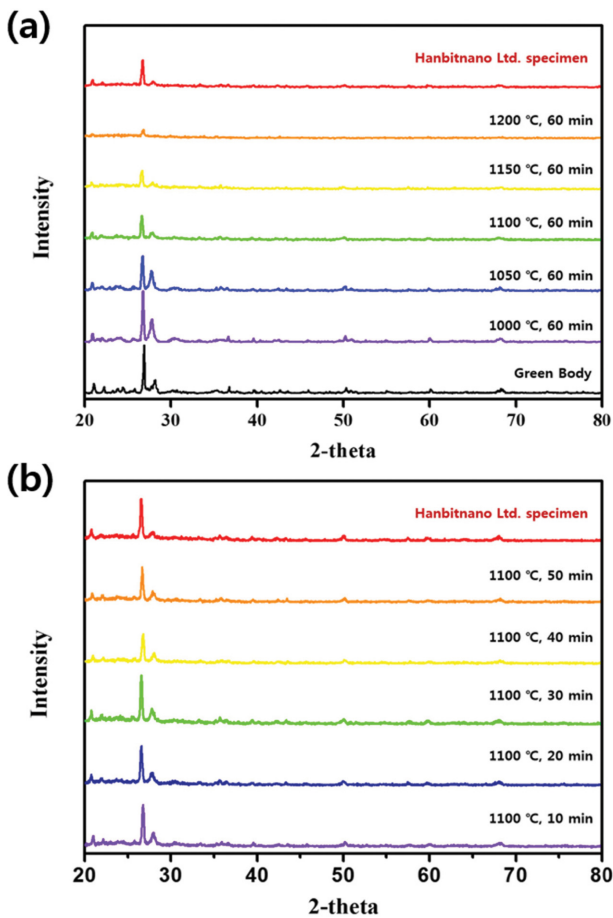


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sintered specimens; (a) 1000~1200°C, 1 hr, (b) 1100°C, 10~50 min.

고, peak이 점점 완만해지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 위와 마찬가지로 1100°C에서 소결 시간이 증가할수록

시편의 유리화가 진행되었음을 반증한다.

Fig. 5는 1000~1200°C 사이에서 1시간 동안 소결한 시편의 파단면의 SEM 사진이다. 1000°C (a), 1050°C (b)에서 소성한 시편의 경우 내부의 파단면은 1050°C에서 소결하였을 때, grain의 크기가 더 증가하였다. 이는 좀 더 고온의 영역에서 소결로 인하여 입자의 성장이 진행되어, 1050°C (b) 시편의 결정립이 더 조밀한 구조를 가짐을 알 수 있다. 1100°C (c), 1150°C (d), 1200°C (e)에서 1시간 동안 소결한 시편의 경우 표면에 기공들이 발생하였는데, 1100°C (c)에서 소성시킨 sample의 기공의 크기는 약 10 μm, 1150°C (d)에서는 약 15 μm의 기공의 크기를 보였다. 특히, 1200°C (e)에서 소성시킨 시편의 경우에는 약 100 μm, 또는 그 이상 크기의 기공이 관찰되었다. 유관상으로도 확인될 정도의 스펀지와 비슷한 형상을 보이고 있는데, 이는 물질의 내부에서 유리화의 진행뿐만 아니라 휘발물질이 내부로부터 빠져나간 것으로 판단된다[22]. 미세구조의 관찰 결과 (주)한빛나노 의료기 측의 제품에도 유사한 기공을 가지고 있었으며, 유사한 미세구조를 보이는 시편은 1100°C에서 1시간 동안 소결한 시편이었다. Fig. 6는 1100°C에서 10~50분간 소결한 시편의 파단면의 SEM 이미지이다. 1100°C에서 10분 (a) 동안 소결한 시편의 경우 약 8 μm의 기공들이 존재하였으며, 50분 (e) 동안 소결한 시편의 경우 약 18~35 μm의 기공들이 존재하였다. 소결 유지시간이 늘어날수록 기공의 크기가 증가하는 경향이 보이며, (주)한빛나노의료기 측에서 제조한 시편의 경우는 30~40분간 소결한 시편과 유사한 미세구조를 보였다.

Fig. 7(a)는 소결온도에 따른 FT-IR 측정된 결과를 보여준다. 모두 동일한 파수에서 peaks이 위치하였으며, 소

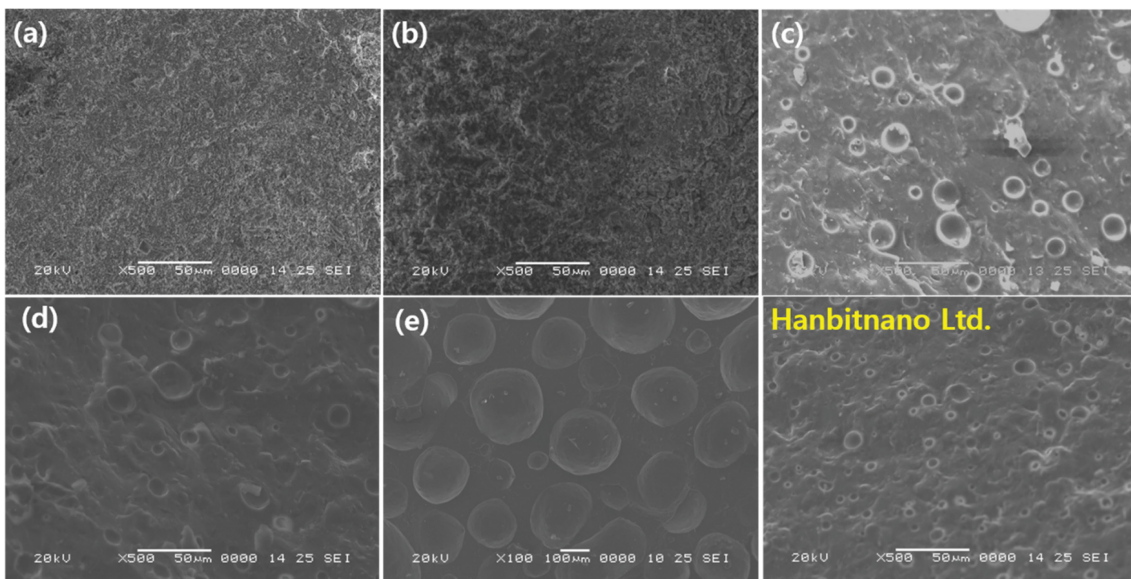


Fig. 5. SEM images of specimens sintered for 1 hr: (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C, (e) 1200, Hanbitnano Ltd..

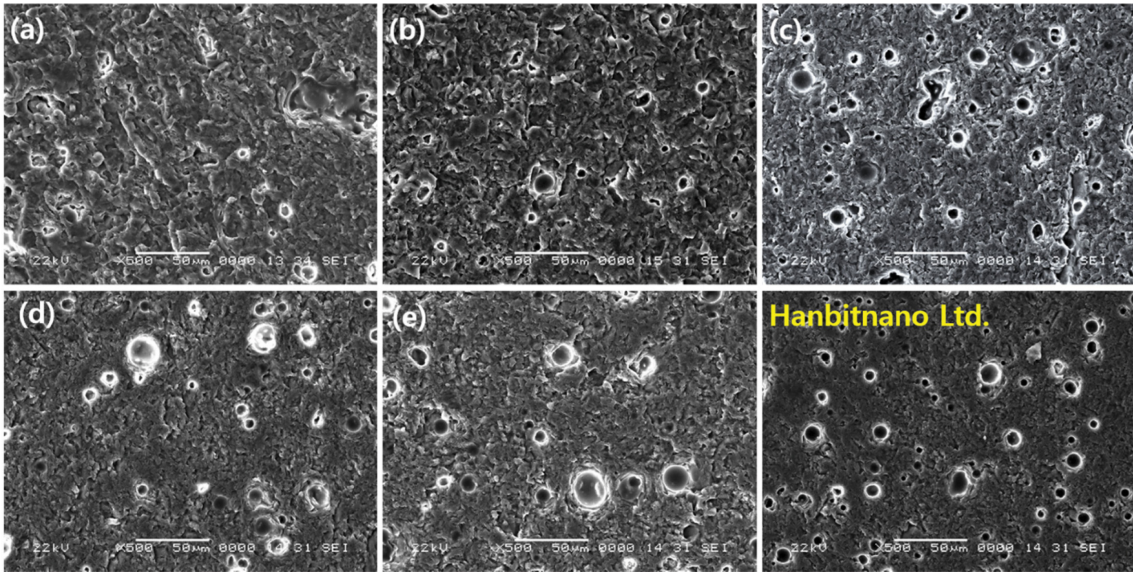


Fig. 6. SEM images of specimens sintered at 1100°C; (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, (e) 50 min, Hanbitnano Ltd..

결을 하지 않은 시편을 제외한 모든 조건에서 (주)한빛나노의료기에서 제공한 시편들에 비해 투과율이 낮음을 확

인할 수 있었다. 투과율이 낮다는 것은 그만큼 흡수율이 높다는 것을 반증하는 바이며, 흡수를 많이 하는 시편일 수록 방사량의 증가를 가져온다. Fig. 7(b)는 1100°C 소결 시간에 따른 FT-IR 데이터를 나타낸다. 그림과 마찬가지로 동일 파수에서 peak이 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 30~40분에서의 투과율이 (주)한빛나노의료기사의 시편보다 더 낮은 투과율을 보임을 확인할 수 있었다.

열역학법칙에 따르면 물체의 온도는 그 물체가 존재하는 주위의 환경온도와 같아지는 방향으로 상승 또는 하강한다. 즉, 주변의 온도가 높을 때에는 흡수체로 작용하고, 반대로 주변의 온도가 낮을 때에는 방사체로 행동한다[23]. Fig. 8은 1100°C에서 30~60분 사이에서 소결한 시편의 40°C에서의 원적외선 방사율을 보여준다. 이

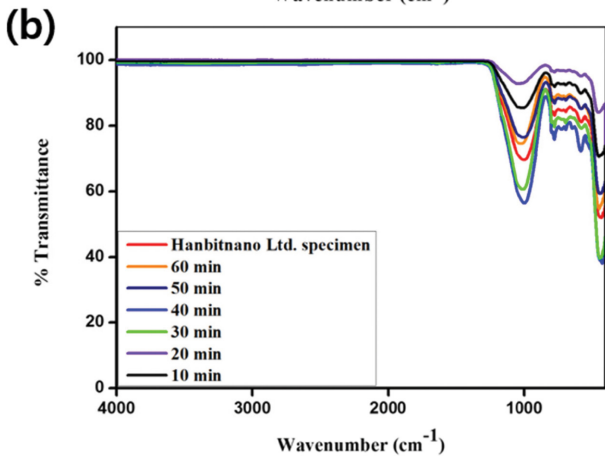
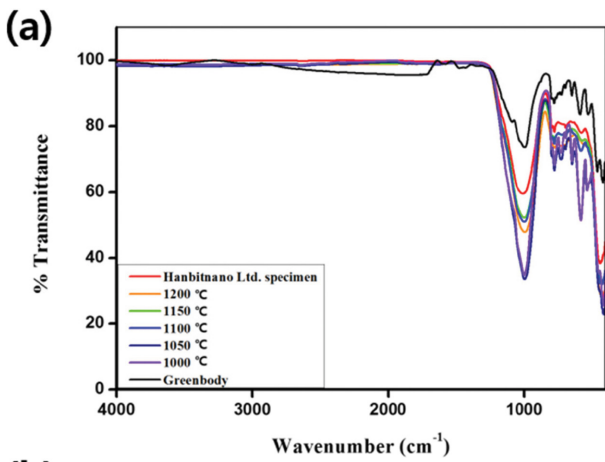


Fig. 7. FT-IR spectrum of sintered specimens; (a) 1000~1200°C, 1 hr, (b) 1100°C, 10~50 min.

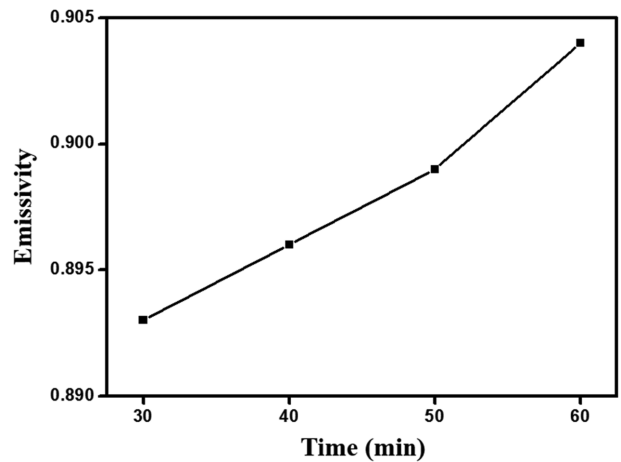


Fig. 8. Far-infrared ray emissivity of sintered far-infrared radiation ceramics sintered at 1100°C for 30~60 min.

측정은 물체로부터 방출되는 열복사를 정량적으로 표현하기 위한 방법 중 하나로 흑체라는 개념을 도입한다. 흑체란 흡수율이 100%인 이상적으로 설정한 가상의 물체 대비 상대적인 값으로 양을 표현하는 방법이다[1, 11, 13, 23, 24]. 이러한 방법으로 측정된 원적외선 방사율은 89.3~90.4% 사이의 값을 가짐을 확인할 수 있다. 특히, 1100°C에서 60분간 소결한 시편의 경우 가장 높은 90.4%의 값을 보였으며, 이는 30~50분 사이에 측정된 원적외선 방사량의 변화에 비해 더욱 급격한 변화를 보임을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 분석 장비를 활용하여 온도와 시간을 변수로 원적외선 방사체 소결의 최적공정을 확인하였다. 1100°C 미만의 소결 조건에서는 미소결된 형태임을 확인하였고, 1100°C 이상의 온도에서는 시편의 용융이 시작됨을 확인하였고, 이를 바탕으로 최적의 소결공정 온도를 1100°C임을 확인할 수 있었다. 1100°C에서 30~60분간 소결한 시편의 원적외선 방사 결과를 바탕으로 1100°C에서 60분간 소결한 시편에서 90.4%로 가장 높은 원적외선 방사율을 보임을 확인하였다. 결과적으로 (주)한빛나노의료기에서 개발한 조성에서의 가장 높은 방사율을 보이는 최적의 공정조건을 찾을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 (주)한빛나노의료기와 한양대학교 산학협력단과의 산학공동 연구과제로 수행되었습니다.

References

- [1] F. Vatansever and M.R. Hamblin, "Far infrared radiation (FIR): its biological effects and medical application", *Photon Laser Med.* 4 (2012) 255.
- [2] J.M. Kim, "Radiation measurement of the far-infrared and efficacy evaluation", *Kor. Ins. Illuminating Elect. Installation Eng.* 15 (2001) 23.
- [3] L. Jinsheng, W. Kuhyab, X. Gangke, M. Junping and D. Yan, "Far Infrared Radiation Property of Rare Earth Mineral Composite Materials", *J. Rare Earth* 24 (2006) 281.
- [4] D. Zhang, J. Liang, Y. Ding, J. Meng and G. Zhang, "Inhibition of water activated by far infrared functional ceramics on proliferation of hepatoma cells", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 3817.
- [5] Y.-C. Chen, L.-C. Lai, Y.-P. Tu, S.-D. Wu, C.-F. Chen and B. Li, "Far infrared ray irradiation attenuates apoptosis and cell death of cultured keratinocytes stressed by dehydration", *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* 106 (2012) 61.
- [6] C.-Y. Huang, K.-H. Hsu, J.-H. Chen and R.-S. Yang, "Treating severe phantom limb pain by applying far infrared ray to 'phantom limb'", *J. Formos. Med. Assoc.* (2015) 1.
- [7] Y. Hamada, F. Teraoka, T. Matsumoto, A. Madachi, F. Toki, E. Uda, R. Hase, J. Takahashi and N. Matsuura, "Effect of far infrared ray on Hele cells and WI-38 cells", *Int. Congr. Ser.* 1255 (2003) 339.
- [8] H.K. Lee, S.G. Kang, C.K. Lee, Y.H. Jang, S.D. Min, S.J. Kim and M.H. Lee, "Physiological influences caused by warming effect of far-infrared radiation in body temperature", *Kor. Inst. Elect. Eng.* (2003) 21.
- [9] L. Jie, M. Junping, L. Jinsheng and H. Xiaoli, "Effect of far infrared radiation ceramics containing rare earth additives on surface tension of water", *J. Rare Earth* 32 (2014) 890.
- [10] J.Y. Ju, Y.D. Shin, T.H. Ko and J.H. Lee, "Development of far infrared ray-ceramic dryer", *Kor. Inst. Elec. Eng.* (2008) 171.
- [11] J.S. Park, "The application and producing of high-bio full fat activated soybean flour by electron wave drying soybean with far-infrared", *J. Kor. Soc. Ind. Info. Syst.* 7 (2002) 32.
- [12] J. Meng, J. Liang, J. Liu, Y. Ding and K. Gan, "Effect of heat treatment on the far-infrared emission spectra and fine structures of black tourmaline", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 3607.
- [13] W.S. Park, "Effects and radiation of far infrared ray", *Proceedings of Kor. Jungshin Sci. Symposium* 18 (2003) 124.
- [14] S.W. Jung, "Anion generation and far-infrared radiation materials", *Kor. Inst. Illumination Elect. Installation Eng.* 19 (2005) 16.
- [15] H.K. Lee and K.M. Lee, "Far infrared radiation characteristics of germanium compounds", *J. Kor. Ind. Eng. Chem.* 17 (2006) 597.
- [16] B.H. Cho, "Manufacture of the far infrared ray emission materials and analysis of the characterization of materials", *J. Analytical Sci. Tech.* 21 (2008) 279.
- [17] D. Zhu, A. Xu and J. Liang, "Effect of morphology of dispersed nano-CeO₂ on far infrared emission property of natural tourmaline", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 9594.
- [18] J. Liu, J. Meng, J. Liang, X. Duan, X. Hua and Q. Tang, "Effect of rare earth Ce on the far infrared radiation property of iron ore tailings ceramics", *MRS Bull.* 66 (2015) 26.
- [19] S. Musić, N. Filipović-Vinceković and L. Sekovanić, "Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties", *Braz. J. Chem. Eng.* 28 (2011) 89.
- [20] U.S. Lee, and K. Kim, "The effect of the surface activation treatment on the crystallization of amorphous silicon thin film", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 9 (1999) 173.
- [21] D.S. Kim, S.J. Kim, K. Rahno, S.B. Park, S.S. Park, H.J. Lee, S.W. Lee, K.S. Cho, H.S. Woo and J.H. Ahn,

- “Fabrication and sintering of nano TiN_x and its composites”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 16 (2006) 101.
- [22] K.S. Kim, K.Y. Song, S.Y. Park, S. Kim, S.J. Kim and S.O. Yoon, “Properties of low temperature sintered porous ceramics from alumina-zinc borosilicate glass”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 46 (2009) 609.
- [23] T.S. Choi and C.S. Han, “Far-infrared radiation characteristics using the FT-IR”, *Ceramist* 11 (1996) 30.
- [24] C.M. Lee, J.O. Park and T.S. Choi, “Far infrared radiation characteristics by temperature conversion of translation element oxides”, *Kor. Inst. Illumination Elect. Installation Eng.* (1991) 18.