

Abnormal grain growth of ZnO ceramics

Young Jung Kim[†]

Dept. of Advanced Materials Engineering, SunMoon University, Asan 31460, Korea

(Received December 3, 2019)

(Revised December 11, 2019)

(Accepted December 16, 2019)

Abstract In the process of ZnO ceramic sintering at a temperature of 1385°C, higher than the normal sintering temperature, some grains were growth up to mm scale. When sintered at 1400°C for 8 hours, the size of the grains that are not involved in the abnormal growth is as large as 30–40 μm, but the size of the abnormal grown grain reaches 1,000 μm, which is more than 10,000 times bigger in volume than the normal one within 8 hr growth. As a cause of rapid and abnormal grain growth, primary particle size distribution, compaction density variation within sample and doping of impurities could be considered. The primary particle size distribution could be considered main reason for abnormal grain growth but no solid evidence was obtained. Through the observation of the microstructure, it is presumed that the giant grains grow absorbing the neighbor grains through a grain rotation process.

Key words ZnO, Abnormal grain growth, Rapid grain growth

ZnO 세라믹스 거대입성장

김영정[†]

선문대학교 공과대학 신소재공학과, 아산, 31460

(2019년 12월 3일 접수)

(2019년 12월 11일 심사완료)

(2019년 12월 16일 게재확정)

요약 ZnO를 통상적인 소결온도 이상의 온도 1385°C에서 소결하는 과정에서 mm 크기로 거대 성장된 입자를 갖는 세라믹스를 제조하였다. 1400°C에서 8시간 소결하는 경우 성장에 참여하지 않은 입자의 크기는 30–40 μm이고 거대 성장된 입자는 1,000 μm에 달하여 부피비 최소 10,000배 이상의 급속한 성장이 이루어졌다. 이러한 급속한 성장의 원인으로 일차 입자 크기분포, 성형압 불균일 또는 불순물의 함입등을 고려하였으며, 이들 중 일차입자 크기 분포일 것으로 추정되나 확실한 증거를 확보하지 못하였다. 미세구조 관찰을 통해 거대입자 성장은 주변의 입자를 통째로 합치는 과정을 통해 성장하는 것으로 추정된다.

1. 서론

ZnO는 소결시 온도에 따른 입자성장에 따른 미세구조의 변화가 확연하며 또한 미세구조 관찰을 위한 연마 및 에칭등이 용이하고 성장입자가 광학현미경으로 관찰이 가능한 크기로 성장하는 등 여러 장점을 가지고 있어 많은 연구자들에 의해 소결기구 모델 실험의 재료로 사용되었다. ZnO는 700~1250°C 구간의 온도에서 용이하게 소결이 되어 세라믹계 소결기구 연구 초기에 많은 연구가 진행되었다. 특히 1950~60년대에 급속과 상이한 세

라믹스의 소결 특성을 이해하기 위해 ZnO에 대한 소결 실험이 다수 진행되었다[1,2]. Gupta and Coble[3,4] 등에 의해 진행된 ZnO 소결실험의 경우 증기 및 후기 소결에서 치밀화는 격자확산이 지배하는 것을 그리고 소결 말기에서는 물질이동에 의해 소결이 진행되는 것을 확인하였다. 또한 1200~1300°C 온도에서 소결하는 경우 10 분이내의 짧은 소결 시간으로 이론 밀도의 97~98%의 높은 밀도에 도달하는 것을 발표하였다.

소결 유지시간에 따른 입자크기의 변화로부터 입자 성장속도를 구할 수 있었으며 입자성장에 필요한 활성화 에너지가 60.5 ± 10 Kcal/mol임을 밝히는 등 ZnO 소결 관련 자료를 확보하였다. 또한 Nicholson[5] 등은 입자성장 속도는 이동속도가 상대적으로 느린 산소의 확산에

[†]Corresponding author
E-mail: youngjk@sunmoon.ac.kr

의해 제한됨을 확인하였다. Norris and Parravano[6] 등은 700~900°C의 저온소결과정에서는 고상확산이 주된 소결기구임을 밝히었다. 이후 1000~1050°C 구간에서도 고상확산이 더욱 활발하게 진행되며 1100~1200°C 구간에서는 확산에 의한 물질이동 보다는 주변을 둘러싸고 있는 기상을 통한 물질이동이 활발해져 이를 통한 반응, 즉 ZnO의 증발 속도에 의해 소결이 지배됨을 밝히었다. Gupta and Coble[4] 등은 1350°C 및 1400°C에서 23시간 소결하여 소결 말기 과소결에 의한 기공의 성장 및 이로 인한 밀도의 감소에 대한 결과를 발표하였다. 이 온도에서 소결된 소결체의 미세구조의 경우 정상 입성장이 이루어졌음을 확인할 수 있을 뿐 비정상입성장등에 대한 보고는 없다.

전압 변화에 따른 저항의 비직선성 거동을 이용한 바리스터가 개발된[7,8] 이후 바리스터의 급작스런 저항감소현상 즉 항복전압이 전극사이 존재하는 입계의 수에 비례함에 따라 입자의 크기 조절이 요구되었고 이로 인해 입성장에 영향을 끼치는 Bi₂O₃나 Sb₂O₃ 첨가에 따른 미세구조의 변화에 연구가 다수 진행되었다[9,10].

유형성동에 의해 BaTiO₃에서 확인된 거대 입성장 현상[11] 및 소결에 의한 단결정 성장은[12] 이호용등에 의해 고상소결을 통한 일부 압전체 단결정성장을 가능하게 하였다[13-15]. 소결과정 중 이루어지면서 일반적인 경우 억제하여야만 하는 입성장 현상을 적극적으로 이용하여 단결정 성장이 가능하게 되었다. 이에 따라 단결정 응용이 가능한 소재의 경우 거대 입성장 현상을 보이는 경우 이를 적극적으로 이용할 수 있게 되어 거대 입성장에 대한 관심이 늘고 있다.

소결과정 중 이루어지는 거대입성장을 이용한 단결정 성장 방법은 전통적인 단결정 성장방식에 비해 단결정의 품질이 떨어지지만 고가의 단결정 성장기기를 필요로 하지 않는 등의 장점을 가지고 있다. 특히 고품위의 단결정을 필요로 하지 아니하는 분야의 경우 최적의 단결정 제조방법일 수 있다. 높은 밴드갭등의 특성으로 인해 다양한 응용가능성이 있는 ZnO의 경우 저가의 단결정 제조가 가능해지는 경우 응용범위 확대가 예상되는 소재이다. 본 연구에서는 지금까지 보고되지 아니한 ZnO의 거대 비정상입성장 현상 및 성장조건에 대해 조사하였다. 1385°C 및 1400°C의 온도에서 시간을 달리하여 소결하여 1,000 μm에 달하는 거대성장 입자를 확인하였다. 입성장의 주요요소를 확인하기 위해 성형 조건 및 소결조건 변화를 변화시켜 거대입성장 변화를 확인하였다. ZnO 세라믹스에서 거대입성장에 대한 연구는 진행된 바 없어, 이들에 대한 이해가 이루어지는 경우 비정상 입성장에 대한 이해를 넓히는데 기여할 것으로 기대된다. 거대 입성장 현상을 조절하게 되는 경우 단결정으로 활용도가 큰 ZnO 단결정을 고상입성장 방법으로 용이하게 제조가 가능할 것으로 판단된다.

2. 실험 방법

ZnO 세라믹은 세라믹 소결에서 통상적으로 요구되는 분말의 분산 및 과립화 공정 후 몰드 성형의 절차를 거치지 않고도 이론 밀도에 가까운 밀도로 소결이 이루어진다. 즉 과립화 공정없이 분말을 몰드 성형 및 소결하여도 이론 밀도로 소결이 이루어진다. Sigma Aldrich 사의 순도 99.9%, 1 μm 이하의 입도를 가지는 분말을 사용하였다. 덩어리를 분쇄하기 위해 체가름 하였고 이후 칭량하여 정량의 분말을 일축 가압하였다. 일축 가압 시 몰드에 이형체를 도포하여 성형체의 탈형을 용이하게 하여 낮은 성형압으로도 성형이 가능하게 하였다. 25.4 mm 직경의 몰드를 사용하여 15, 50, 75 kg/cm²의 성형압으로 일축성형 후 소결하였고, 또한 일축 성형된 시편을 2,000 kg/cm² 정수압으로 성형하였다. 성형 조건에 따른 입성장 양상을 확인하기 위해 동일 분말을 분산제를 이용 분산시킨 슬러리를 이용 성형하였다. 성형체들을 1385°C 및 1400°C에서 0시간에서 64시간까지 유지 시간을 변화시키면서 공기중에서 소결하였다. 600°C까지 150°C/hr로 승온시킨 후 1385°C 및 1400°C까지 200°C/hr로 약 4시간에 걸쳐 승온시킨 후 필요 시간동안 유지시킨 후 27시간에 걸쳐 상온으로 냉각시켰다. 소결된 시편의 표면 및 단면을 광학현미경 및 전자 현미경을 이용 (Scanning Electron Microscopy, JSM-6400, JEOL. Std. Japan) 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO 비정상 입성장

ZnO 세라믹스 소결은 수백도의 낮은 온도에서부터 시작하여 1400°C에서 정상적인 소결이 이루어져 통상 광학현미경으로 관찰이 용이한 20~30 μm 크기로 입성장이 이루어진다. 세라믹스 소결연구 초기 ZnO를 사용한 이유이기도 하다. 본 실험에서는 1385°C에서 64시간 소결시키는 경우 Fig. 1과 같은 거대 성장된 미세구조를 관찰할 수 있었다. 1385°C에서 0시간 소결시키는 경우에도 낮은 빈도로 거대 입성장을 관찰할 수 있었다. 소결시간을 늘릴수록 높은 온도에서 소결할수록 거대 입성장된 영역이 증가한 것을 정성적으로 확인하였다.

실험 초기에는 성형압이 낮은 경우 즉 성형밀도를 1.4 g/cm³로 성형체의 강도를 유지하기 어려운 정도의 성형 상태에서 거대 입성장이 활발히 발생하는 것으로 확인하였으나 성형압 변화에 따른 입성장 발현 여부는 지속적인 실험결과 무관하게 성장하는 것을 확인하였다. 일축가압 성형시 성형압이 과도한 경우 성형체 박리가 발

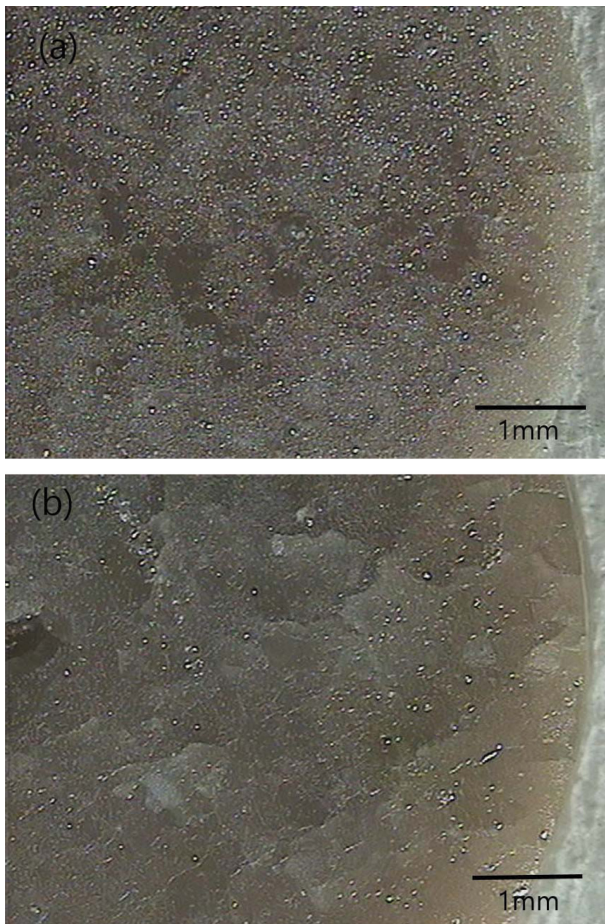


Fig. 1. Optical micrographs of sintered surface of ZnO sintered at (a) 1385°C 0 hr and (b) 1400°C 8 hr.

생한다. 이보다 낮은 성형압 50 kg/cm²에서는 거대 성장된 입자가 균질하게 분포하지 아니하고 테두리 부근에서 주로 관찰되었다. 즉 테두리 부근에서 시작하여 내부로 입성장이 진행되는 양상을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 거대 입성장이 시편 전체에서 균일하게 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었으며, 성형압력 15 kg/cm²으로 성형한 경우 거대 입성장이 무작위로 일어났으나 이보다 높은 50 kg/cm²으로 성형한 경우 모서리 부분의 입자가 더욱 크게 성장한 것을 관찰하였다. 성형 시 테두리 부분은 성형몰드 벽과의 저항으로 인해 상대적으로 성형압이 높게 되어 불균질한 성형압이 거대 입성장의 근원으로 작용할 수 있을 것으로 판단되었다. 거대 입성장의 시작이 부분적인 성형압 차이에 따른 성형밀도의 불균질에 기인하는 것으로 판단되어 일축가압성형 후 정수압 성형하는 방법과 분산제를 이용 ZnO 슬러리를 제조한 후 용매로 사용한 물을 증발시켜 케이크를 제조하는 방법을 적용 성형밀도 불균질을 최소화시킨 성형체를 제조하고 이를 소결하였다. 이러한 성형조건으로 성형된 소결체에서도 거대 입성장이 발생한 것을 확인하였다. 2,000 kg/cm² 정수압 성형 후 소결한 경우에도 입성장은 관찰되었다. 상

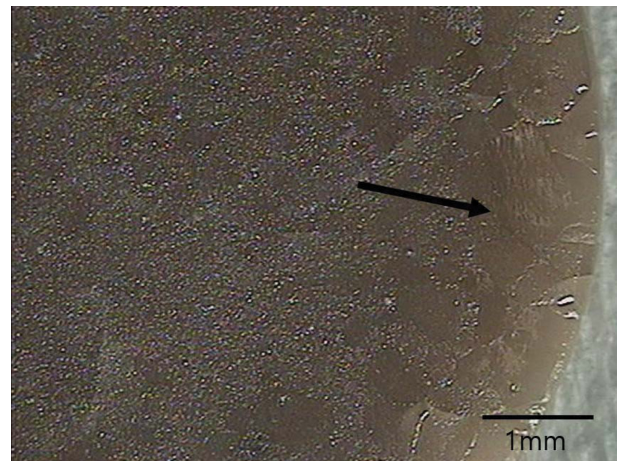


Fig. 2. Optical micrographs of sintered surface of ZnO.

기 두 가지 성형조건에서 일차입자 분말 크기 수준에서는 필연적으로 불균일성이 존재할 것으로 판단된다. 또한 이러한 불균질 영역이 균질하게 존재한다면 이러한 불균질 영역에서 비정상입성장으로 그리고 거대 입성장으로 진행할 수 있을 것으로 판단된다.

분말의 입자수준에서 균일한 성형체가 제조되었는지 확인이 불가하다는 판단이나, 정수압 성형체의 경우와 일축 가압 성형체로부터 소결한 경우 모두 거대 입성장의 재현성이 좋지 않아 정량적인 판단은 불가하나 거대 입성장 원인으로 불균질 성형밀도를 완전 배제할 수 없다.

소결 중 로의 오염으로 인한 불순물의 함입을 거대 입자성장의 원인으로 생각해 볼 수 있다. 그러나 거대 입성장은 시료의 내부나 외부에서 공히 발생하는 것을 확인할 수 있다. 증발한 불순물이 소결초기 즉 치밀화 이전 성형체 내부로 침입하는 것으로 설명이 가능할 수 있으나 ZnO의 경우 낮은 온도에서 소결이 빠르게 진행되는 것을 고려하는 경우 거대 입성장을 유발할 정도의 불순물 유입이 가능하지는 않을 것으로 판단된다.

1400°C에서 8시간 소결시키는 경우 ZnO 세라믹스의 거대 성장 입자는 1,000 μm 이상까지 성장하였다. 이때 성장에 참여하지 못한 입자의 크기는 20~30 μm이다. 거대입성장한 입자를 포함하는 ZnO 소결체에서 거대입자로 성장한 입자의 출발 크기를 30 μm로 그리고 성장된 입자의 크기를 대략 700 μm으로 계산하는 경우 부피의 변화는 대략 12,700배에 달한다. 이러한 입성장이 수 시간에 걸쳐서 발생한 것이다. 이는 통상적인 입성장을 설명하는 이론으로는 불가하며 새로운 해석이 필요하다. Gupta and Coble[4] 등은 1350~1400°C 온도 구간 소결의 경우 입계를 통한 기상 확산이 빠르므로 Zn²⁺ 이온 확산이 입성장 속도를 지배한다고 설명하고 있다. ZnO는 1400°C 이상 온도에서 등온소결하는 경우 입자 크기가 t^{1/4}에 비례하며 이보다 낮은 온도의 경우 t^{1/3}에 비례

한다고 발표하였으나 모든 설명은 정상입성장이 일어나는 경우에 대한 것이다. 거대 성장하고 있는 입자를 작은 입자간 이루어지는 정상입성장의 기구로 설명할 수는 없다. 이번 연구와 같이 거대성장된 입자와 같이 적은 수의 입자가 빠른 속도로 성장하는 상황에 대해 새로운 설명이 필요하다. 이러한 빠른 성장은 기존의 입성장 기구로는 설명이 불가하다.

3.2. 거대 성장된 ZnO 입자의 미세구조

Figure 3는 ZnO 성형체를 1385°C에서 0시간 소결 시킨 시편의 표면 사진이다. Figure 4는 64시간 소결 시킨 소결체의 표면 사진이다. 통 ZnO 소결 시 발표되는 입자크기 20~30 μm 의 입자들과 함께 부분적으로 수백 μm 이상 성장되어 육안으로 식별 가능한 입자를 함께 확인할 수 있다. 1385°C에서 0시간 소결된 시편의 표면 사진 Fig. 3(b)의 경우 입성장이 시작된 입자와 큰 입자에 포획되어 들어가는 경계 사진으로 한 입자 내에서 입자

결합 진행이 오래된 영역(화살표 1)과 그렇지 않은 부분이(화살표 2) 구분된다. 큰 입자에 흡수되지 않은 작은 입자들은 선명한 입계를 가지고 있으나 큰 입자에 포획되는 입자의 경우 경계가 점점 모호해지고 있음을 관찰할 수 있다.

미세구조 관찰로부터 1385°C보다 낮은 온도 조건에서 거대 입성장이 시작되었다는 것을 확인할 수 있다. Figure 4은 1385°C 64시간 소결한 소결체의 저배율 및 고배율 사진이다. 입자의 크기가 1 mm에 달하는 것을 확인할 수 있다. 작은 입자의 경우 소결을 64시간 유지하였음에도 불구하고 30~40 μm 로 0시간 유지 조직에 비해 큰 입성장이 일어나지 않았음을 확인할 수 있다. 1385°C에서 0시간 소결된 시편과 상이하게 거대 성장된 입자 표면에서는 흡수된 입자의 계면 형상이 성장되는 선단에서만 드러나며 입자 내부로 들어갈수록 드러나지 아니하며 성장된 입자 표면 또한 결정 방위에 따른 성장 특성을 드러낸다. 이러한 현상은 Fig. 5에 나타낸 1400°C 소결 온도에서 8시간 소결하여 성장된 시편의 표면 사진에서

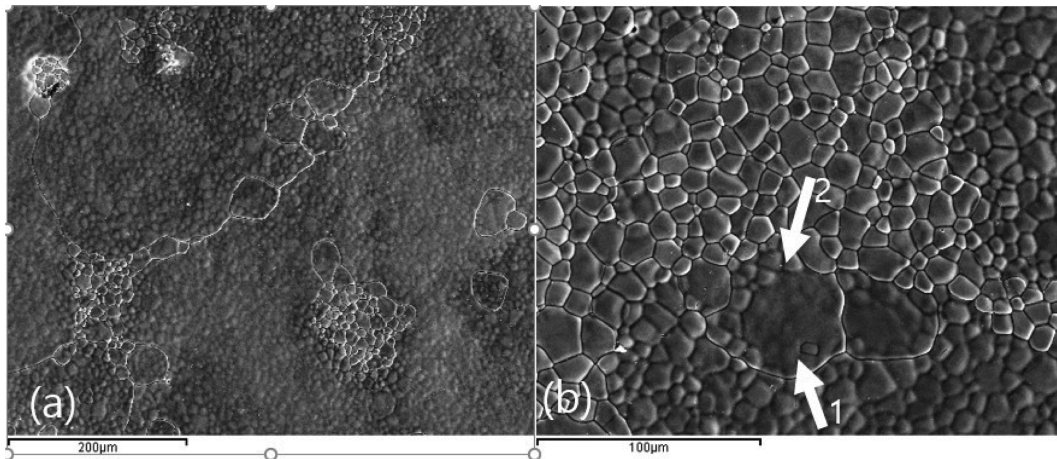


Fig. 3. Micrographs of sintered surface of ZnO sintered at 1385°C 0 hr.

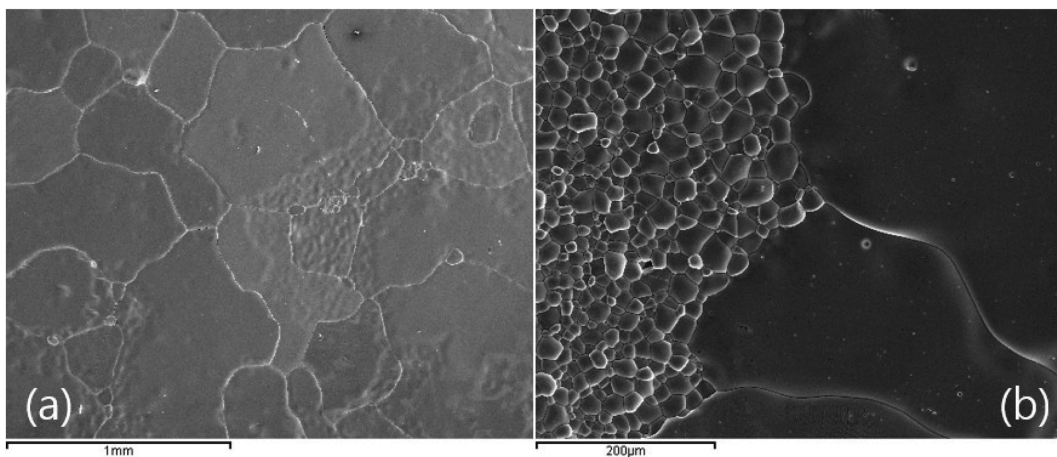


Fig. 4. Micrographs of sintered surface of ZnO sintered at 1385°C 64 hr.

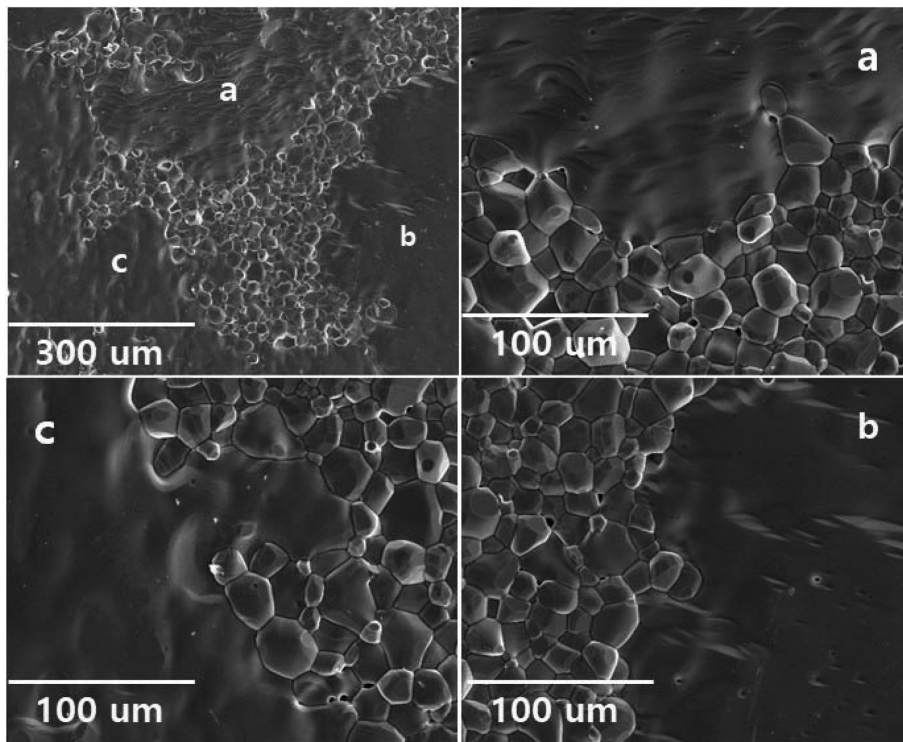


Fig. 5. Micrographs of sintered surface of ZnO sintered at 1400°C 8 hr.

더욱 확연히 드러나 구분되는 표면 상태의 미세구조를 가진다. Figure 5는 서로 다른 표면 상태를 가지는 거대 성장된 3개 입자가 중앙의 작은 입자들을 흡수해 들어가는 저배율 사진이며 a, b 그리고 c는 해당영역의 확대 사진이다. 각각의 표면 미세구조는 확연히 다른 것을 확인할 수 있다. 거대 성장된 입자의 표면은 (a) 물결 형상의 연속적인 계단을 포함하는, (b) 불연속적인 계단을 포함하는 그리고 (c) 비교적 평활한 형상으로 구분해 볼 수 있다. 거대 성장 입자의 결정 방위에 따라 입자 성장 및 이에 따른 입계 이동이 상이하어 이에 따른 표면 조직 차이가 발생한 것으로 추정된다. 이에 대한 해석은 거대입자 성장과정에서 작은 입자를 합치는 과정을 이해하기 위해 필요할 것으로 판단된다.

Figure 6에 거대성장입자에 의해 합쳐지고 있는 작은 입자를 포함하는 사진을 나타내었다. 합체 초기에는 합체 전 가지고 있던 입자의 결정면(큰 화살표)을 보여준다. 입자의 성장이 진행됨에 따라 거대성장입자로 흡수되어 흔적을 남기지 아니한다. 다만 작은 화살표로 표시된 세 입자 이상이 모여 만들어진 흔적의 경우 용이하게 사라지지 아니하는 것을 확인할 수 있다. 결정입자 합체에 대한 확실한 증거를 찾을 수 있는 실험 설계가 요구된다.

본 연구에서 진행된 초거대 입성장 ZnO의 경우 입자의 크기가 충분히 커서 입자들이 병합되어 가는 과정을 용이하게 추적이 가능하여 비정상입성장이 어떠한 과정으로 이루어지는 가를 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

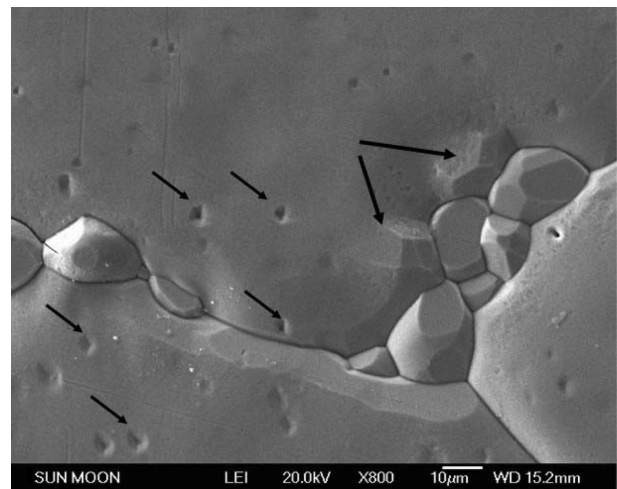


Fig. 6. Sintered surface of ZnO shows absorption of faceted grains which will be smoothen (big arrows) and dimples (small arrows) originated from 3 coner junctions.

이에 대한 추가 실험이 진행되는 경우 거대 입성장에 대한 설명이 가능하여질 것으로 사료된다.

4. 결 론

ZnO를 1385°C 및 1400°C에서 유지시간을 변화시키며 소결하여 수백 μm 이상으로 거대 입성장된 미세구조를

갖는 소결체를 제조하였다. 이는 지금까지 많은 연구가 진행된 ZnO 소결체 미세구조와 상이한 구조로 작은 입자의 경우 기존연구에서 발표되는 입자와 유사크기이나, 거대성장된 입자의 경우 수 시간에 걸쳐 10,000배 이상으로 성장한 것을 확인할 수 있다. 확립된 기존의 소결 및 입성장기구로는 설명이 불가능한 현상이다. 성장하는 거대 입자가 주변의 작은 입자를 통째로 흡수하면서 진행되는 미세구조 관찰로부터 새로운 성장 방식 설명이 필요하다.

수십 μm 크기의 출발입자 및 수백 μm 의 거대성장된 입자 모두 광학현미경으로 관찰이 가능하여 용이하게 성장과정을 추적할 수 있어 거대입성장에 대한 새로운 해석이 가능할 것으로 판단된다. 또한 이러한 거대입성장 현상에 대한 충분한 이해가 이루어지는 경우 이러한 현상을 이용하여 고상반응을 응용한 단결정 성장이 가능하여질 것으로 판단되어 비교적 저가의 ZnO 단결정 제조가 가능해짐에 따라 응용범위 확장이 예상된다.

References

- [1] T.J. Gray, "Sintering of zinc oxide", J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 534.
- [2] V.J. Lee and G. Parravano, "Sintering reaction of zinc oxide", J. Appl. Phys. 30 (1959) 1735.
- [3] T.K. Gupta and R.L. Coble, "Sintering of ZnO: I, Densification and grain growth", J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 521.
- [4] T.K. Gupta and R.L. Coble, "Sintering of ZnO: II, Density decrease and pore growth during the final stage of the process", J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 525.
- [5] G.C. Nicholson, "Grain growth in zinc oxide", J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 214.
- [6] L.F. Norris and G. Parravano, "Sintering of zinc oxide", J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 449.
- [7] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jap. J. of Apl. Phys. 10 (1971) 736.
- [8] Thomas E Anderson, "Metal oxide varistor polyphase transient voltage suppression", US3693053A.
- [9] J. Wong, "Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics", J. Apl. Phys. 51 (1989) 4453.
- [10] D.R. Clarke, "Varistor ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 485.
- [11] Y.-S. Yoo, M.-K. Kang, J.-H. Han, H. Kim and D.-Y. Kim, "Fabrication of BaTiO₃ single crystals by using the exaggerated grain growth method", J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1725.
- [12] H. Kim, D.-Y. Kim, Y.-S. Yoo, Y.J. Kim, S.B. Kim, J.-H. Han and M.-K. Kang, "Barium titanate (BaTiO₃) single crystal using the abnormal grain growth Promotion Act", Korea pat, KR0143799B1.
- [13] J.-S. Kim, J.-B. Lee, T.-M. Heo, H.-Y. Lee and D.-Y. Kim, "Secondary abnormal grain growth and (111) twin boundaries in BaTiO₃", J. Kor. Ceram. Soc. 36 (1999) 1310.
- [14] J.B. Lim, S. Zhang, H.-Y. Lee and T.R. Shrout, "Solid state crystal growth of BiScO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃", J. Electroceram 29 (2012) 139.
- [15] S.-J.L. Kang, J.-H. Park, S.-Y. Ko and H.-Y. Lee, "Solid-state conversion of single crystals: The principle and the State-of-the-Art", J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 347.