

Plasma Activated Sintering(PAS)의 개요



최영택(재료공정연구부)

'72-'76 서울대학교 금속공학과 졸업(학사)
 '86-'90 경북대학교 대학원 금속공학과(석사)
 '76-'81 국방부조병창 열처리담당 선임연구원
 '81-현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서론

분말야금기술분야 중 분말소결제품의 특성 증대와 개선을 위해 분말성형체의 소결 및 고화기술에 대한 다양한 연구개발과 더불어 많은 변화와 발전이 있어왔다. 최근 각종 산업분야에 있어 plasma 기술의 응용에 의한 신기술 개발과 더불어 실용화 기술이 많이 소개되고 있음은 물론 plasma를 이용한 기술이 새로운 혁신적인 공정기술분야로 각광을 받고 있다.

본고에서 소개되는 PAS기술은 plasma를 이용한 금속 및 세라믹 분말의 소결기술에 관한 것으로 선진국에서 연구 응용되고 있는 분야이며, 특히 21세기에 신소재의 연구개발에 획기적인 기술분야로 소개되고 있다. 본 내용은 일본의 구주공업기술연구소에서 사용되고 있는 PAS 장치의 견학, 실험 및 자료입수 등을 통해 얻은 정보기술이다.

2 PAS의 개요

2.1 소결의 원리

PAS에 대해 소개하기 전에 분말의 소결은 왜 응집이하에서 일어나는가에 대해서 간단히 살펴보기로 한다. 물질이라고 하는 것은 수은이 구형으로 되는 것처럼 가능한한 그 표면적을 작게 할려는 성질이 있다. 즉, 입자가 작을수록 potential energy가 크기 때문에 작은 것은 결합해서 크게 뭉려고 하는 물리적 특성이 있다. 한

편 물질 입자의 결합기구에 대해서는 여러가지 학설이 많고, 명확하지는 않으나 두 금속 원자가 서로 인력을 미칠 수 있는 정도인 근거리에 있을 것과 원자는 운동할 경우 질서있는 배열을 하기 때문에 두 금속의 접촉면에서는 그림 1.처럼 어느 정도 공통적이고 질서있는 배열을 해야 한다는 것이다.

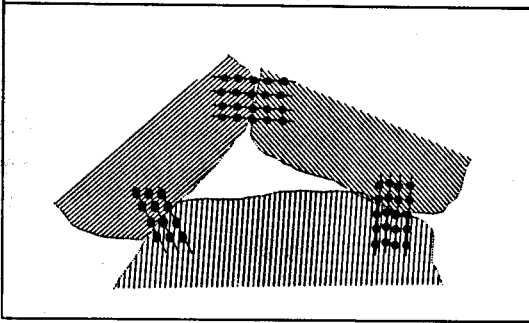


그림 1. 분말접합부에서의 공통된 질서있는 배열의 예

전술한 바와 같이 분말은 용해점보다 낮은 온도에서 안정화될려고 하는 potential energy와 입자의 결합기구에 의한 원자의 이동에 의하여 소결접합되는 것이다. 그러나 고체의 경우 대개는 표면에 산화막이나 흡착가스 등 potential이 보다 높은 불순물이 있기 때문에 그 상태에서는 원자배열의 치환이나 이동이 용이하지 않다. 따라서 일반 소결에서는 입자표면의 산화물을 환원시키거나 흡착가스를 제거하기 위해 큰 압력으로 성형한 분말을 진공 또는 수소분위기에서 표면을 활성화시키므로써 원자의 이동을 용이하게 할려고 하는 것이다. 사실 높은 진공분위기 (10^{-10} mmHg : 지상 800Km에서의 기압에 상당) 중에서 깨끗한 2개의 동(Cu)을 200°C 정도의 온도에서 접촉시키는 정도만으로도 강한 접합물을 얻을 수 있는 예도 있듯이 물질의 표면상태, 특히 불순물의 유무는 접합에 큰 영향을 미치는 것이다.

한편 생산기술적인 면에서의 소결기술은 금속 분말을 소정의 금형에 넣어 1cm^2 당 수 ton 내

지는 수십 ton의 압력으로 고화시킨 성형체를 용점이하의 진공로, 중성로, 환원로 등에서 수시간 소성하는 것을 말한다. 이와같은 소결법으로 만든 것은 용해법으로 만든 것에 비해 약한 것 같이 생각되나 물리적 특성면에서 거의 대등하며 또한 용해법으로서는 얻을 수 없는 혼합재나 다공질재, 강인성이 풍부한 소재 등을 얻을 수 있다. 뿐만아니라 소결법은 종래의 주조법에 비해 가공공정을 줄일수 있고, 고정도의 복잡한 기계부품을 다량으로 생산하는 것이 가능하며, 재료의 손실이 적고, 자동생산이 가능한 등 경제적 장점이 있어서 기계구조부품의 제작에 이미 널리 적용되고 있다. 그러나 소결 기술이 안정화된 기술이기는 하나, 특수재료 예를 들면 Al, Si, stainless 등과 같이 소결이 곤란한 소재의 경우에는 소결분위기를 진공 또는 수소가스 등의 특수분위기를 만들어야 하는 등의 난점이 많다. PAS법은 분말입자간의 방전현상을 이용하여 일반 소결공정기술에서의 여러 가지 어려운 점을 해결 개선할 수 있는 새로운 소결접합 기술이다.

2.2 PAS법의 개념 및 원리

2.2.1 PAS의 개념

PAS법에 적용되고 있는 분말성형체에의 직접통전에 의한 소결기술처럼 금속분말에 직접 전기를 흘려서 고화시키는 방법으로는 1912년 독일에서 처음 시험되었다. 동일한 방법으로 1927년에 S. L. Hoight가 경질합금 합성물 제조 방법으로 미국에서 특허를 취득하고 이듬해에 일본에서도 취득하였다. 1930년에는 G. F. Taylor가 탄화금속박판 제작방법의 특허를 취득하면서 통전 hot press법이 널리 알려지게 되었다. 한편 대량생산에 사용한 예로는 제2차 세계대전 중 독일에서 경질합금의 포탄제조에 사용된 정도이고, 일반산업에서는 소결의 균질성이 나쁘고, 대전류를 필요로 하는 등의 결점때문에 많이 적용되지 않았다. 이러한 직접통전에 의한

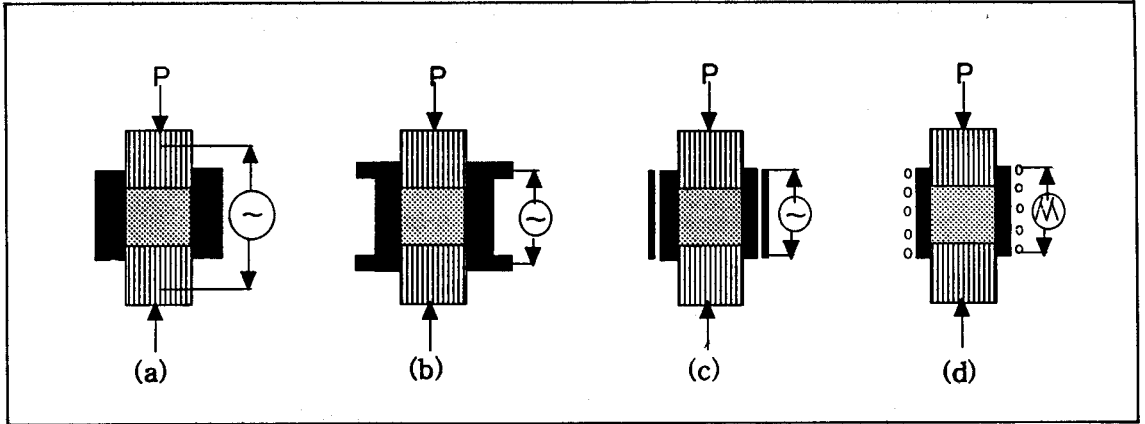


그림 2. Hot press의 변천

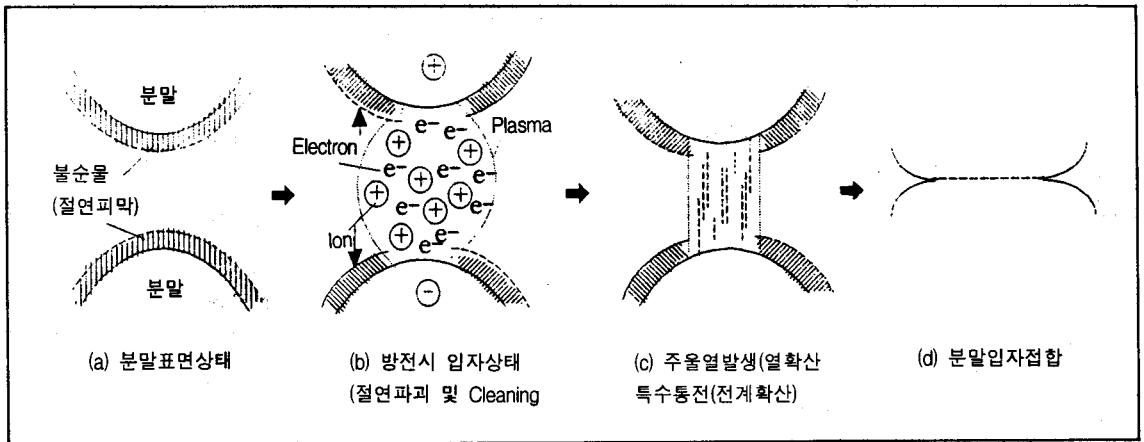


그림 3. Plasma Activated Sintering 과정

hot press기술은 그림 2.(a)와 같은 직류통전에서 (b)형과 같은 식으로 통전하는 간접통전, 나아가서는 die 외측의 발열체에 통전하는 (c)의 방열형 또는 (d)의 고주파유도가열형 등으로 변천 발전하여 왔다.

여기서 소개하는 PAS(Plasma activated sintering)는 일본의 (주) Inoue Japax (井上ジャッパックス)가 창립 이래 추진해온 방전현상에 대한 연구중 창안된 새로운 소결방법이다. 종래의 소결법은 단위면적당 수톤 이상의 압력으로 분체를 성형하여 수천 수만 A의 대전류를 필요로 하는 소결기술이지만, PAS법은 직류에 고주파를 중첩 복합화시킨 특수 전원의 사용으로 수

킬로의 낮은 압력에서 전극을 분체에 접촉시켜 입자간의 방전을 이용해 적은 전류로 균질성이 양호한 소결체를 만드는 것이 가능한 새로운 소결기술이다.

보다 더 구체적으로 서술하면 PAS법은 그림 3.과 같은 과정에 의해 소결된다. 즉, (a)상태의 원료분말을 가압성형하여 성형체에 직접 전압을 가하면 분말입자간에 micro방전이 생겨 (b)에서 처럼 plasma가 발생한다. 이 plasma의 충격에 의해 입자표면의 불순물(절연피막:산화피막이나 흡착가스 등)이 증발한다. 동시에 입자표면에 열이나 변형에너지(방전충격압력에 의해 생성)가 축적되어 활성화되고, 계속해서 특수전원으로

통전시키면 (c)에서처럼 활성화된 입자와 입자간의 접촉부에 주열을 발생시켜 열확산을 일으킨다. 또한 전압에 의한 전기확산(electric field diffusion)이 동시에 생기기 때문에 접촉부의 원자는 더욱 활성화되고 원자의 이동을 쉬운 상태로 조장하기 때문에 200~300kg/cm² 정도의 가압으로도 분체는 수십초 또는 수분의 짧은 시간에 소결접합(d)되는 것이다.

2.2.2 가공원리

Plasma에 의한 소결과정에서 일어나는 여러 가지 현상, 즉, 방전전력, 방전압력, 열확산, 전기확산 등과 같은 개념을 수식적으로 도출하면 다음과 같이 유도될 수 있다.

방전에 의해 발생한 가스이온 및 전자 등의 하전입자는 분말입자간의 접촉부를 충격하여 정화시킨다. 또 접촉부에 있어서는 물질의 증발도 작용해서 분말입자표면에는 강한 충격압이 가해진다. 예를 들면 그림 4.처럼 금속구가 자중으로 접촉해 있는 간단한 회로에서 콘덴서 방전을 하면 금속구가 회전하거나 날아 올라가는 현상을 볼 수가 있다. 이때 구의 비저리를 측정하면 압력의 강도를 구할 수 있다. 만약 금속구가 밀폐 용기 중 운동할 수 없는 상태로 해서 방전을 하면 그 압력은 열과 구 내부에 변형의 형태로 축적된다. 변형의 증가분은 구의 내부 에너지로 변환되어 확산의 촉진에 기여한다. 이때의 방전 압력 P는 일반적으로 다음 식으로 주어진다.

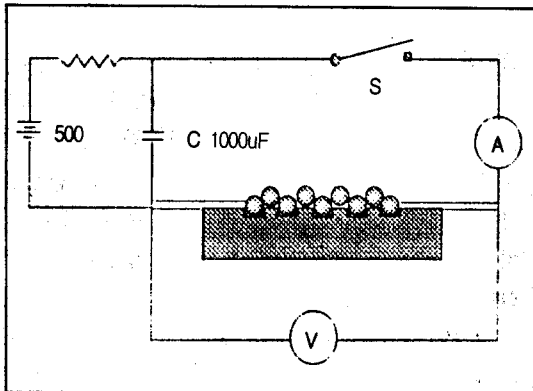


그림 4. 방전압력의 실험례

$$P = K \cdot W^{1/2} / 1 - \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

(K: 정수, W: 방전전력, t: 방전시간, τ: 완화시간)

한편, 전류에 의한 주열은 분말입자간의 접촉점을 중심으로 발생하기 때문에 금속원자는 접촉점을 통해 효율적으로 확산 이동한다. 또한 금속은 이온의 집합체이기 때문에 전계가 걸려 있으면 열확산 외에 전기확산이 플라스된다. 이것을 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\partial n / \partial t = D \partial^2 n / \partial x^2 + \mu E \partial n / \partial x \quad (2)$$

$$D = C \exp(-\epsilon / kT) \quad (3)$$

$$C = N \nu \quad (4)$$

- n : 원자의 수, t : 시간, x : 거리,
- E : 전계강도, ε : 활성화에너지,
- μ : 전계에 의한 원자의 이동도,
- k : Boltzman 정수, N : 공격자수,
- T : 온도, ν : 원자의 고유진동수

D는 확산계수로 재질고유의 값이나 PAS의 경우는 방전에 의해 분말입자에 많은 변형, 즉 공격자점을 생성시키기 때문에 식 (4)의 N가 증가하는 것으로 되어 확산계수 D의 값은 보통의 수십배 혹은 수백배로 된다. 또한 전계도 작용하기 때문에 원자의 시간적 이동율은 증가하게 된다.

다음에 분말입자의 접촉부에 공급되는 전력에 대해서 서술한다. 분말입자의 집합체인 분체는 그림 5.처럼 반구의 꼭이 기본이기 때문에 구를 기준으로해 고찰한다. 이때 구에 공급되는 전력을 W라고 하면 W는 식 (5)로 주어진다.

$$W = \int_0^t i v dt = i^2 R t \quad (5)$$

- i : 한쌍의 분말입자에 흐르는 전류,
- v : 한쌍의 분말입자에 걸리는 전류,
- R : 한쌍의 분말입자의 전기저항,
- t : 통전시간

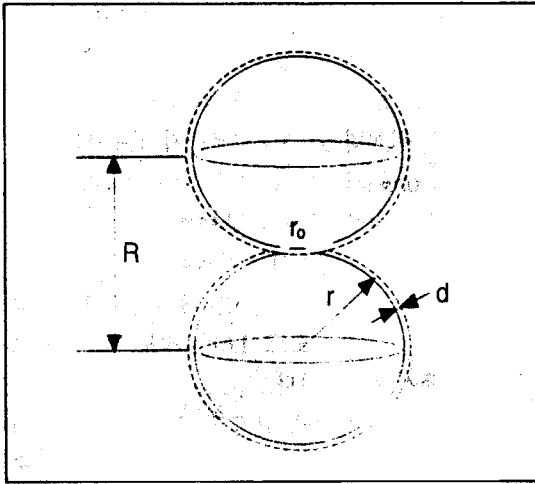


그림 5. 분말입자쌍에서의 접촉저항

R은 입자간의 접촉저항이라고 하는 것으로 입자표면에 불순물층이 있을 경우, 집중저항과 경계저항의 합으로 된다. 집중저항이라는 것은 전류가 흐르는 통로가 넓은 곳에서 극단으로 좁은 곳으로 변할 경우 도체내부에 전위차가 생기는 것에 기인하는 것이다. 경계저항이라는 것은 분말입자의 표면을 덮고 있는 산화물, 흡착물 등의 불순물에 의해 접촉경계에 생기는 저항이다. 집중저항 및 경계저항의 비저항을 각각 ρ_1 , ρ_2 라고 하면 접촉저항은 다음식으로 된다.

$$R = \rho_1/2r_0 + d\rho_2/\pi r_0^2 \quad (6)$$

$$1/r_0 = a(f/pr)^{1/3} \quad (7)$$

r_0 : 접촉면의 반경, a : 정수,
 r : 분말입자의 반경,
 f : 분말입자의 강성을,
 d : 불순물층 두께, p : 부하압력

식 (6), (7)에서 분말입자의 반경(r)과 불순물층의 두께(d)가 결정되면 집중저항(R_1) 및 경계저항(R_2)은 다음과 같다.

$$R_1 = \rho_1/2r_0 = K_1P^{-1/3} \quad (8)$$

$$R_2 = d\rho_2/\pi r_0^2 = K_2P^{-2/3} \quad (9)$$

(K_1, K_2 는 정수)

식 (8), (9)에서 접촉저항은 부하압력이 작을수록 크게 되는 것을 알 수 있다. 따라서 필요로 하는 W가 일정하다고 하면 식 (5)에서 전류는 접촉저항이 클수록 작게되는 것으로 된다. 즉, 식 (8), (9)에서는 분체에 가한 압력이 작을수록 접촉저항이 커지기 때문에 전류는 작아지는 것으로 된다.

2.3 PAS 장치개요 및 특징

2.3.1 PAS장치 구성개요

PAS 장치는 그림 6.처럼 유압프레스장치에 장착된 특수전원, 전류, 전압, 시간, 압력 등을 자동 혹은 수동으로 제어하도록 하는 제어계 등으로 구성되어 있다. 분말을 넣는 die는 전기저항이 높고, 내충격압, 내열충격성 등을 갖춘 재료, 예를 들면 cermet나 graphite를 사용한다. Die의 상하에는 도전성이 있는 내열재, 예를 들면, W, Mo 또는 graphite를 punch로 전극간에 끼워서 작동하면 자동적으로 설정되는 타이머 또는 검출기에 의해 방전, 통전 성형을 행할 수 있다.

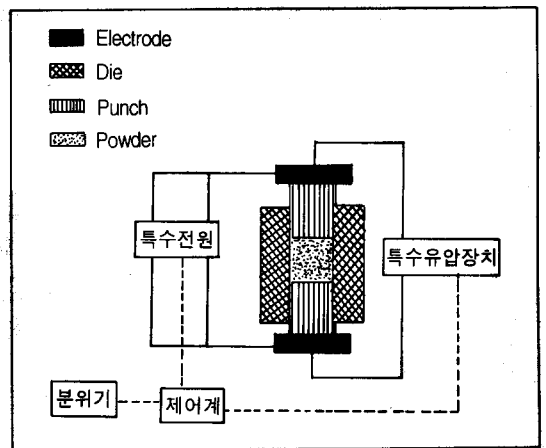


그림 6. PAS 장치 개략도

2.3.2 PAS법의 특징과 각종 소결법의 비교

진술한 바와 같이 기존의 소결법과 달리 plasma를 이용한 새로운 소결기술인 PAS법의 특징을 소개하면 다음과 같다.

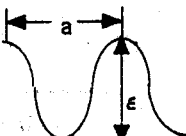
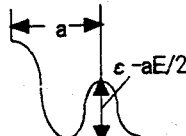
- 입자간 발생하는 plasma 방전에 의해 소결부를 세정하여 활성화시키기 때문에 고진공이나 환원 분위기가 필요하지 않다. 일례로 Al 과 같은 소결이 곤란한 제품의 대기중 소결이 가능하다.
- 고밀도 에너지를 필요한 곳에 효율적으로 공급하기 때문에 다른 방법보다 낮은 온도에서 소결 할 수 있다.
- 저온에서 단시간에 소결되기 때문에 소결

체의 결정이 성장하지 않고 비정질도 거의 그 상태로 남아 있을 수 있다.

일례로 Be의 경우 PAS와 hot press한 경우를 비교하면 결정립크기가 PAS의 경우 hot press에 비해 1/3 이하로 미세하며 PAS의 경우 조직의 방향성이 나타나고 있는 것이 특징이다. 기계적 특성면에서는 인장강도가 약 20%, 연신율이 약 10% 증가되고, 항복강도도 1.6배 정도 높은 것으로 조사보고되었다.

- 통전에 의해 분말입자가 결합하기 때문에 전기적 자기적으로 우수한 물성을 얻을 수 있다.

표 1. 각종소결법의 비교

구 분	일반소결법 (Sintering)	Hot press법 (Hot press sintering)	PAS법 (Plasma activated sintering)
인 자	-압축력 -소결온도 -소결시간	-소결온도 -소결압력 -소결시간	-소결전력 -소결압력 -성형압력 -소결시간
소결분위기	H ₂ , N ₂ , Ar, 진공	진공, H ₂	반응가스, 대기중, H ₂ , Ar, 진공
활성요인	-가압에 의한 변형	-가열중 가압력	-방전에 의한 이온 충격 -이온이동 -가열중 가압력
주반응특성	-열확산 $\frac{\partial n}{\partial t} = D_1 \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ x: 위치, t: 시간, n: 확산입자 수 $D_1 = K \exp(-\epsilon/kT)$ ϵ : 활성화에너지 k: 소재보유내부에너지	-열확산 -소성변형 $\frac{\partial n}{\partial t} = D_2 \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ D ₂ > D ₁ D ₂ : 소성변형에 의한 내부에너지양의 증가	-이온전계확산 -열확산 -소성변형 $\frac{\partial n}{\partial t} = D_3 \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu \cdot E \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$ μ : 이동도, E: 전계강도 D ₃ > D ₂ > D ₁ D ₃ : 방전과 소성변형에 의한 내부에너지양 증가
소결시간	1~5시간	1/4~1시간	30~300초
성형압력	ton order	kg order	kg order
소결 Energy (Al기준)	9x10 ⁵ Kcal/g	14x10 ⁵ Kcal/g	10 ² Kcal/g
소결상태	금속 Die를 이용한 성형 후 노중에서 가열	Graphite Die를 이용한 가열중 고주파가열	Graphite, 내열탄화물, 절연체 중에서 방전가열, 가압
반응모형			

- 투입에너지의 미세조정으로 용점이 다른 재료의 적층소결이나 경사기능재료 초전도 재료의 소결이 가능하다. 또한 소결접합도 가능하다.

일례로 Cu pipe에 구상의 bronze 분말을 소결접합한 열교환기를 예로 들 수 있다. 보통은 pipe에 fin을 붙여 방열면적을 증가시키나, 구상의 분말을 접합시킬 경우 1/5 정도의 두께로 피복해도 5~8배의 열교환량을 얻을 수 있다. 이것은 표면적 형태의 변화뿐 아니라 열교환 기구를 대류에서 증발로의 변환에 의한 것으로 열교환기의 소형화, 효율 개선 등에 효과가 크다.

- 매분 1000~2000℃의 고속승온이 가능하기 때문에 탄화물, 붕화물, W, Mo 등의 고용점 금속도 단시간에 소결이 가능하다. 일례로 WC 소결에 있어 시판품의 경우 0.8 μm 크기의 원료분말을 사용하였으나 기존의 소결법으로 소결한 경우 입자의 조대화현상이 발생하고 입자간 융합상태가 나타나고 있다. 반면 2.5μm 크기의 원료분말을 사용하여 PAS법으로 소결한 경우 원래의 분말형태가 유지되면서 균일한 소결이 형성되고 또한 기계적 특성도 우수한 것으로 보고되고 있다.
- 소결에 대한 경험이 없는 사람이나 처음 취급하는 분말도 용이하게 고품위 소결체를 얻을 수 있다.

이상과 같은 여러 가지 장점을 갖고있는 PAS법을 보통의 소결법, hot press법과의 특징 등을 비교 정리하면 표 1.과 같이 요약된다.

3. 결론 및 전망

이상 소개한 PAS법은 대전류를 사용하는 보통소결법(저항소결)이나 고주파형가열방식인 hot press 등과는 다른 분말야금기술이다. PAS법은 분말에의 직접통전에 의한 분말입자간 생성되는 plasma 를 이용하여 분말입자 표면의 불순물을 제거하고 활성화시킨 후 특수전원의 통전에 의한 열확산 및 전계확산을 이용하여 분체를 소결하는 새로운 분말야금 기술이다.

향후 동기술은 전술한 바와같은 여러 가지 장점을 바탕으로 다양한 분말야금제품의 개발에의 활용은 물론 고부가가치성 제품의 다품종 소량 생산에 적합한 기술로서 뿐 아니라 기존의 분말야금기술에의 대체기술로서 큰 관심의 대상이 될 것으로 예상된다. 또한 분말야금기술의 장점을 최대한 유지하면서 신소재의 연구개발에 적극적으로 활용될 수 있는 새로운 분말야금기술로서 뿐만 아니라 혁신적인 신소재 제조공정기술로 전망된다. 한편 국내에서는 현재 거의 연구되고 있지 않은 분야이나 머지않아 신소재개발에 대한 새로운 공정기술로 많은 연구가 추진될 것으로 전망된다.