

소결: 치밀화와 입자성장

이영우 · 정석우 · 감석중
한국과학기술원 재료공학과

Sintering: Densification and Grain Growth

Y.-W. Rhee, S.-W. Jung and S.-J. L. Kang
Dept. of Mater. Sci. & Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea

1. 서 론

미세한 분말로 만든 성형체를 가열하면 치밀화되고, 평균입자의 크기는 증가된다. 이러한 공정을 소결이라 하며, 치밀화와 입자성장을 수반하는 미세조직상의 변화는 소결의 기본현상이다. 일반적으로 소결의 목적은 소결변수들을 조절하여 재현성 있는 미세조직을 갖는 소결체를 제조하는 것이며, 나아가 미세조직을 디자인 (microstructural design)하는 것이다. 미세조직을 조절한다 함은 입자크기, 소결밀도, 기공을 포함한 2차, 3차상의 크기와 크기분포 등을 조절하는 것으로, 대부분의 경우 완전 치밀화되고 미세한 결정립조직을 갖는 소결체를 제조하는 것을 목표로 하고 있다.

소결의 구동력은 열역학적으로 불 때 계의 전체 계면에너지를 줄이는 것이다. 벌크에 비해 계면에는 잉여 에너지가 있으므로 소결중 계면에너지는 입자들이 치밀화, 조대화되는 과정에서 감소된다. 소결은 고상소결과 액상소결로 대별된다. 고상소결이란 소결온도에서 성형체내의 입자들이 고상상태에서 치밀화되는 것이며 액상소결이란 소결온도에서 성형체내에 액상이 존재하는 상태에서 치밀화되는 것을 말한다. 소결에는 고상소결과 액상소결 이외에 고상소결과 액상소결이 복합된 형태인 전이액상소결(transient liquid phase sintering)과 액상량이 다량 있어서 입자의 모양변화없이 완전 치밀화될 수 있는 점성유동소결(viscous flow sintering)도 있다. 전이액상소결이라 함은 소결초기에는 액상이 존재하나 소결이 진행됨에 따라 액상이 없어지고 고상 상태에서 소결이 완료되는 소결이다.

일반적으로 고상소결에서 액상소결로 감에 따라 소결조직을 제어하기 용이하고 소결비용이 절감되나

소결체의 물리적 성질, 예를 들어 기계적 성질 등은 저하되는 경향이 있다. 반면 액상의 성질을 이용하는 소결체, 예를 들어 ZnO계 varistor나 SrTiO₃계 입계절연형 유전체도 있으며 이 경우 소결조직을 제어하기 위해서는 액상조성, 액상량 등의 조절이 중요하다. Fig. 1은 고상소결과 액상소결에서 볼 수 있는 미세조직의 예로서 두 경우 모두 소결이 많이 진행되어

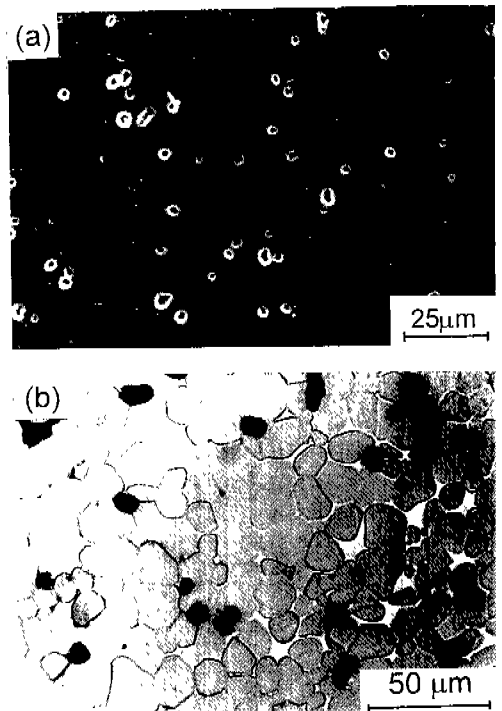


Fig. 1. Typical microstructures observed during (a) solid state sintering (Al₂O₃) and (b) liquid phase sintering (98W-1Ni-1Fe(wt %)).

Table 1. Variables affecting sinterability and microstructure

Variables related with raw materials (material variables)	powder: shape, size, size distribution, agglomeration, mixedness, etc. chemistry: composition, impurity, nonstoichiometry, homogeneity, etc.
Variables related with sintering condition (process variables)	temperature, time, pressure, atmosphere, heating and cooling rates, etc.

기공들이 소결의 후기 단계인 고립기공 상태에 있는 것을 보여준다. 이러한 고립기공 단계는 대부분의 경우 소결온도에서 짧은 시간 동안의 소결로 도달하게 되고, 고립기공의 소멸이 실제 소결시간의 대부분을 차지하게 된다.

소결의 목적은 원하는 미세조직을 갖는 시편을 제조하는 것이므로 이를 위해서는 미세조직에 영향을 미치는 소결변수에 대한 이해가 필요하다. 분말 성형체의 소결성과 소결조직을 결정하는 주요 변수들은 크게 원료분말의 변수와 소결공정상의 변수로 나눌 수 있다. Table 1은 이들 변수를 정리한 것으로 원료 분말과 관련된 변수로는 성형체의 화학조성과 각 분말의 크기, 형상, 크기분포, 분말입자의 응집도 등이 있다. 이들은 분말 성형성과 성형체의 소결성(치밀화와 입자성장)에 영향을 미친다. 특히 서로 다른 분말을 혼합할 경우 혼합의 균일성(homogeneity)이 극히 중요하다. 균일성을 향상시키기 위한 방법으로 기계적 밀링(mechanical milling) 뿐 아니라 화학적 분말 가공방법, 예를 들어 sol-gel법이나 공침법(coprecipitation) 등이 연구, 이용되고 있다. 소결공정상의 변수는 열역학적 변수로서 온도, 시간, 소결분위기, 소결압력, 소결시 가열/냉각속도 등이 있다. 종래의 소결연구에서는 주로 소결온도와 시간의 영향에 대한 연구가 대부분이었던 것에 반하여 최근에는 소결분위기와 소결압력에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며 이들 변수를 조절하는 새로운 공정들이 개발되어 있다.

소결압력을 변화시키는 경우에는 고온등압소결(hot isostatic pressing)과 고온가압소결(hot pressing)이 난 소결성 재료를 치밀화시키는데 널리 이용되고 있다. 소결 분위기에 따른 시편 치밀화와 미세조직 변화도 최근에 활발히 연구되고 있다. 전자의 경우 소결시 불활성 분위기를 사용했을 때 치밀화의 한계를 예측한 연구가 있으며,¹⁾ 후자의 경우 소결분위기 변화시 화학적 불안정성에 의한 임계이동에 관한 연구결과^{2,3)}들이 발표되고 있다. 소결은 치밀화와 조대화가 동시에 일어나는 매우 복잡한 과정이므로 어떤 변수를 어

떻게 제어하느냐에 따라 조대화가 강조되기도 하고 치밀화가 강조되기도 한다. 따라서 원하는 미세조직을 얻기 위해 적합한 변수를 조절하는 일은 어렵고도 중요한 일이 된다.

2. 고상소결

2.1. 고상소결의 치밀화 모델

고상소결의 치밀화는 보통 초기, 중기, 후기의 3단계로 나누어 생각한다. 초기는 입자사이에 목(neck)이 형성되는 단계로서, 이때의 수축은 미미하여 2~3% 정도의 수축이 고작이다. 중기는 그 이후부터 상대밀도가 약 93% 이상인 고립기공 단계까지, 후기는 고립기공 단계에서 완전 치밀화될 때까지를 말한다. 이런 3단계에 대하여 그 조직을 단순화한 것이 초기의 두 입자 모델(two particle model),⁴⁾ 중기의 채널(channel)형 기공 모델,⁵⁾ 후기의 고립기공 모델⁶⁾이다. 이들 모델들은 목성장과 치밀화에 있어서 모두 입자 성장을 고려하지 않았다는 문제점이 있으나, 소결현상을 이론적으로 분석함으로써 목성장이나 치밀화에 대한 주요 변수의 영향을 볼 수 있게 한다는 데에 그 의미가 있다.

2.1.1. 초기소결 모델: 두입자 모델

고상소결의 구동력은 열역학적으로는 분말 전체의 표면에너지를 줄이는 것이지만, 속도론적으로는 서로 다른 부위에 있는 원자들의 활동도 차이라고 볼 수 있다. 이 활동도 차이는 입자표면의 모세관력 때문에 생기는 것이다. 물체의 곡률에 의한 모세관력 차이가 유발하는 원자 활동도의 차이는 Gibbs-Thompson 식으로 표현된다.

$$\ln \left(\frac{a_r}{a_\infty} \right) = \left(\frac{V_m}{RT} \right) \cdot \left(\frac{2\gamma}{r} \right) \left[a_r \approx a_\infty \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT r} \right) \right] \quad (1)$$

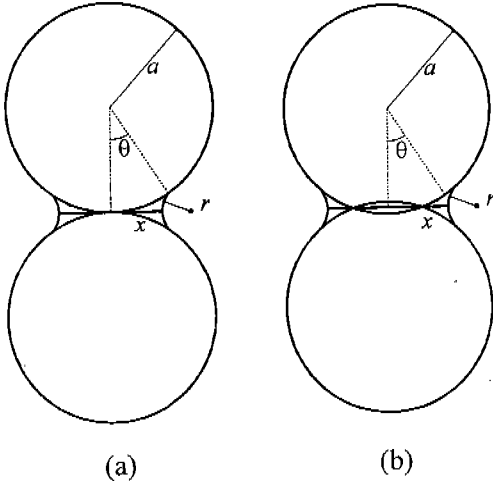


Fig. 2. Two particle model for initial stage sintering (a) without shrinkage and (b) with shrinkage.

여기서 V_m 는 1몰당 부피, γ 는 표면에너지이고 a_n 은 곡률반경이 r 인 계면에 있는 원자의 활동도를 나타내며, a_∞ 는 편평한 계면에 있는 원자의 활동도를 나타낸다. 식 (1)은 무한 평면에 대한 곡면에서의 원자의 활동도를 나타낸 것으로 곡률반경이 작을수록 활동도가 크다. 즉 곡률의 차이가 있으면 원자 활동도의 차이가 있게 되고 이로 인하여 물질 이동이 일어나게 되므로, 곡률의 차이가 물질이동의 구동력의 근본임을 알 수 있다.

이러한 곡률차에 의한 구동력이 소결 초기에 어떻게 작용하는지는 두 입자 모델로 설명할 수 있다.⁴⁾ Fig. 2는 두 입자 모델에서 입자 사이의 기하학적 변수관계를 나타내는 그림이다. Fig. 2(a)는 두 입자 사이의 중심은 가까워지지 않고 단지 목의 크기만 커지는 경우로서, 소결에 의하여도 두 입자간 거리가 변화되지 않으므로 수축이 일어나지 않는 경우에 해당된다. 반면 Fig. 2(b)는 두 입자 사이의 중심이 가까워지면서 목이 커지는 경우로서, 입자간 거리가 가까워지므로 수축이 일어나는 경우이다. 이들 기하학적 모델은 입자의 반경이 소결 중 불변이고 이면각이 180° 임을 가정하고 있다.

소결기구 중 치밀화와 수축이 일어나는 기구와 치밀화와 수축이 일어나지 않는 기구는 목으로의 물질 전달이 입계나 입자 전체(bulk)로부터 일어나느냐 아니냐에 따라 결정된다. 즉 점성유동에 의해 물질이 전체적으로 흐르는 경우와 물질이 입자의 접촉면, 즉

입계로부터 원자단위로 움직여 오는 경우가 아니면 두 입자간의 거리가 가까워질 수 없다. 물질이 입자 표면으로부터 온다고 할 때 두 입자간의 거리는 불변이며 다만 물질의 재배치에 의하여 목의 크기만 증가하게 된다. 따라서 결정체의 경우 입계는 치밀화와 수축이 일어날 수 있는 물질이동의 원천(source)이다.

위에서 설명한 구동력에 의해 목(neck) 주위로 물질이동이 일어나는 기구로서는 보통 다음의 여섯 가지를 생각할 수 있다.^{4,7)}

- 1) 입계에서 목부위로의 체확산
- 2) 입계에서 목부위로의 입계확산
- 3) 모세관 압력차에 의한 점성유동(viscous flow)
- 4) 입자 표면에서 목부위로의 표면확산
- 5) 입자 표면에서 목부위로의 체확산
- 6) 입자 표면에서 목부위로의 기체상을 통한 물질 이동(기체확산, 증발-응축)

이상 여섯 개의 기구 중 1)-3)은 물질이 입계에서 목으로 이동하여 오거나 물질 전체가 이동하여 오므로 치밀화에 기여하는 기구이며, 4)-6)은 입자표면에서 물질이 이동하여 오므로 입자성장에만 기여하는 기구이다. 이들 기구에 대한 물질이동은 같은 구동력 하에서 서로 독립적으로 일어나므로 전체 물질이동은 각각의 기여를 합친 것과 같다. 그러나 일반적으로 주어진 입자크기, 소결조건 등에 대하여 한 두가지 기구만이 주요하게 작용하게 된다. 두입자 모델로 설명되는 고상소결의 초기단계(보통 $x \leq a/3$)에서 입자의 목반경 x 는 어느 기구에 의한 목성장이든

$$(x/a)^n = F(T) \cdot (1/a^{n-m}) \cdot t \quad (2)$$

로 표현할 수 있다. 여기서 a 는 입자반경, x 는 목반경, $F(T)$ 는 온도의 함수, n 과 m 은 지수이고 t 는 소결 시간이다. Table 2는 각각의 물질이동기구에 따른 소결 속도식을 정리한 것이다.

2.1.2. 중기소결모델

일단 목이 형성되고 나면 기공은 3개 입자의 모서리를 따라 연결된 통로(channel)를 이루게 된다(Fig. 3). 실제로 기공들이 소결도중 균일한 굵기의 통로를 유지하는 것은 아니지만 Coble⁵⁾은 이런 복잡한 현상을 단순화하여 기공들이 14면체(tetradecaedron)의 입자 모서리를 따라 반경이 r 이고 길이가 1인 실린더형으로 연결된 것으로 가정하고 주요 변수들에 대한 소결속도식을 유도하였다. 이 모델에서 입자부

Table 2. Summary of kinetic equations for various mechanisms of initial stage sintering

Sintering Mechanism	Neck Growth	Shrinkage	Scale exponent α
1. Lattice diffusion from g-b to neck	$x^4 = \frac{16D_l V_m a}{RT} t \equiv C_l D_l a t$	$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{D_l V_m}{RT a^3} \right)^{1/2} t^{1/2}$	3
2. Grain-boundary diffusion from g-b to neck	$x^6 = \frac{48D_b \delta_b \gamma V_m a^2}{RT} t \equiv C_b D_b \delta_b a^2 t$	$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{3D_b \delta_b \gamma V_m}{4RT a^4} \right)^{1/3} t^{1/3}$	4
3. Viscous flow	$x^2 = \frac{4\gamma a}{\eta} t \equiv C_v \frac{1}{\eta} a t$	$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3\gamma}{8\eta a} t$	1
4. Surface diffusion from particle surface to neck	$x^7 = \frac{56D_s \delta_s \gamma V_m a^3}{RT} t \equiv C_s D_s \delta_s a^3 t$		4
5. Lattice diffusion from particle surface to neck	$x^5 = \frac{20D_s \gamma V_m a^2}{RT} t \equiv C_s D_s a^2 t$		3
6. Gas phase transport			
6-1. Evaporation-condensation from particle surface to	$x^3 = \sqrt{\frac{18}{\pi}} \frac{p_\infty \gamma}{d^2} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} a t \equiv C_{e/c} p_\infty a t$		2
6-2. Gas diffusion from particle surface to neck	$x^5 = 20p_\infty D_g \left(\frac{V_m}{RT} \right)^2 a^2 t \equiv C_g p_\infty D_g a^2 t$		3

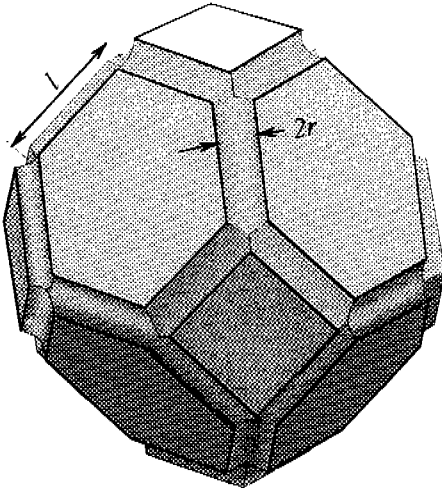


Fig. 3. Pore channel model for intermediate stage of sintering: pore channels at tetrakaidecahedron grain edges.

피 $V_t = 8\sqrt{2}l^3$ 이고 기공부피 $V_p = 12\pi r^2 l$ 이므로 기공을 $P = 3\pi^2/2\sqrt{2}l^2$ 이 된다. 이때 원자속(atomic flux)을 길이가 $2r$ 인 가열된 열선에서 기공 쪽으로 흘러가는 열속(heat flux)과 같다고 보면 체확산 기구와 입계확산기구 각각의 경우에 대하여 시간에 따른 밀도를 계산해낼 수 있다. 입자크기를 G 라고 하면

$$\text{체확산의 경우 : } \frac{d\rho}{dt} \approx \frac{340D_l \gamma V_m}{G^3 RT} \quad (3)$$

$$\text{입계확산의 경우 : } \frac{d\rho}{dt} \approx \frac{850D_b \delta_b \gamma V_m}{G^3 RT} \left(\frac{1}{P_v} \right)^{1/2} \quad (4)$$

이 된다. 여기서 D_l 은 체확산 계수, D_b 는 입계확산 계수, δ_b 는 확산이 일어날 때 입계의 두께, G 는 입자크기이고, ρ 는 상대밀도이며, P_v 는 기공율이다. 식 (3)와 식 (4)를 보면 입자크기에 따른 치밀화율의 의존성은 초기 두입자 모델에서 목성장 속도의 의존성과 동일함을 알 수 있다.

2.1.3. 후기소결모델

Coble⁵⁾은 Fig. 4와 같은 tetrakaidecahedron의 각 꼭지점에 반경 r_1 인 기공이 있다고 가정하고 동심구 원자확산모델(concentric sphere model)을 이용하여 소결속도를 계산하였다. 이 모델에서 확산거리는 $1/2$, r_1 은 $1/2$ 에 비해 매우 작다고 가정하였고 기공쪽으로 가는 원자속은 동심구의 반경 r_1 에 무관하게 일정하므로

$$J_{\text{atom}} = \text{const.} = -4\pi^2 \frac{D_l}{RT} \frac{d\rho}{dt} \quad (5)$$

로부터

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{290D_l \gamma V_m}{G^3 RT} \quad (6)$$

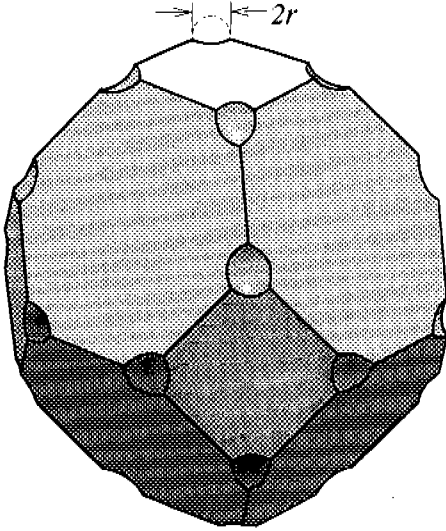


Fig. 4. Isolated pore model for final stage of sintering: pores are tetrahedral inclusions at corners where four tetrakaidehedra meet.

를 얻을 수 있다. 그러나 이 동심구 원자확산모델에서는 물리적으로 시편이 수축되는 것이 아니므로 실제 계와는 다를 것으로 생각된다. 시편수축이 일어나려면 원자들이 입계에서 확산해 온다고 생각해야 하며 이 경우 Coble과 약간 다른 기공수축에 관한 식을 얻을 수 있다.

후기소결모델에서 구한 치밀화식은 기공수축 중 기공내에 포획된 기체의 압력이 외부 분위기 가스의 압력과 항상 같을 때에만 성립한다. 즉 진공소결이거나, 소결체를 통한 분위기 가스의 확산이 용이한 경우이다.

2.1.4. 비확산성 기스와 치밀화

소결 분위기 가스는 소결 중 기공이 고립될 때 그대로 기공내에 포획되므로 분위기 가스가 소결체 내에서 확산성이나 비확산성이나에 따라 치밀화 정도는 크게 다르다. 비확산성 가스 분위기인 경우 외부에서 따로 높은 압력을 가하지 않는다면 완전 치밀화가 불가능하며 확산성 가스의 경우에는 완전 치밀화가 가능하다.^{8,9)} Fig. 5는 소결중 하나의 기공이 고립되어 수축되는 과정을 보여주는 모식도이다.¹⁾ Fig. 5(a)는 압력 P_i 에서 소결시, 반경 r_i 인 구형의 고립기공이 생성되기 직전의 상태를 나타내며, Fig. 5(b)는 수축중인 단계를 나타낸다. 표면장력에 의해 기공이 계속 수축하면 표면장력 γ , 기공내의 압력 P , 시편의

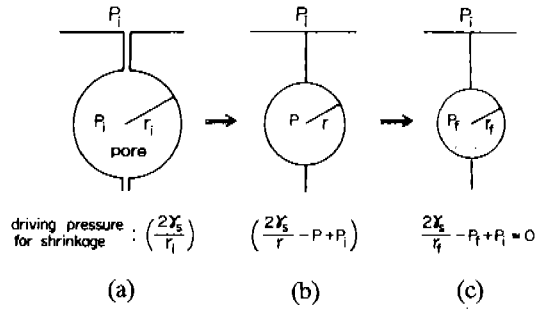


Fig. 5. Schematic of pore shrinkage during sintering. (a) Just before the isolation of pore, (b) shrinkage stage, and (c) final state.

외부압력 P_i 가 균형을 이루는 최종적인 기공크기 r_f 에 이르게 될 것이다. 이때 기공내의 기체가 이상기체처럼 거동한다면 r_f 는

$$P_i \left[\left(\frac{r_i}{r_f} \right)^3 - 1 \right] = 2\gamma / r_f \quad (7)$$

로 표시된다. Fig. 6은 시편내 기공크기가 균일하고, 그 수가 일정하며, 상대밀도 93%에서(실제로는 기공율이 $\alpha\%$ 라 하여도 눈금만 달라지게 됨) 개기공이 고립된 상태로 된다고 할 때 최종밀도를 소결조건에 따라 계산한 결과이다. 초기 기공의 크기가 작을수록 최종밀도가 증가함을 알 수 있다. 또한 소결분말의 크기가 작을수록 초기 기공크기가 감소할 것이므로 같은 분위기에서 높은 소결밀도를 얻을 수 있다. 따라서 소결시 미분말을 사용하면 소결 구동력을 증가시킬 뿐 아니라 소결에 대한 분위기 가스의 영향을

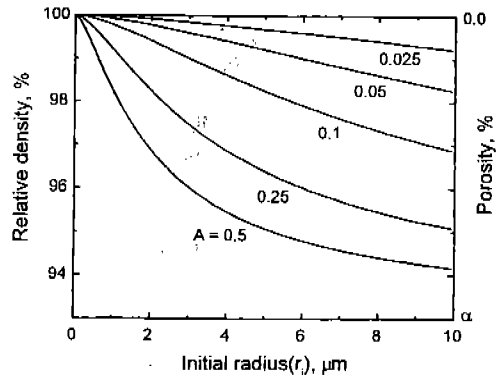


Fig. 6. Maximum attainable density versus r_i , with initial porosity of $\alpha\%$ ($A=P_i/2\gamma, \mu\text{m}^{-1}$). The ordinate is scaled by assuming initial density of 93% of the theoretical value.

줄인다는 것을 알 수 있다.

초기 소결압력이 증가하면 Fig. 6에서 A(P/2γ)값이 증가하므로 최종 소결밀도가 낮아짐을 알 수 있다. 고립기공 형성 이전에 소결압력을 10기압으로 하였다면 A 값은 약 0.5가 되고 r₁가 3 μm일 때 얻을 수 있는 최종밀도는 약 96% 밖에 안된다. 따라서 소결압력을 증가시켜 치밀화를 촉진시키고자 할때는 우선 소결체를 고립기공 상태로 만드는 것이 중요하다. 즉 전체 소결공정을 상압소결과 가압소결의 두 단계로 나누어 상압소결에서 고립기공을 만든후 외부 소결압력을 증가시켜야만 소결압력을 높여준 효과를 얻을 수 있다. 실제로 분위기 가스가 비확산성이 아니라 하더라도 가스압 소결을 할 경우 2단계 소결을 하는 것이 바람직하다.

2.2. 고상소결에서 입자 성장

모든 다결정체에서는 열처리 시간에 따라 그 평균입자 크기가 증가하는 입자성장이 일어난다. 따라서 입자성장은 소결에서 뿐 아니라 일반 재료 가공공정에서도 가장 중요한 현상의 하나이다. 현상학적으로 볼 때 입자성장은 정상 입자성장과 비정상 입자성장으로 분류된다. 정상 입자성장이라 함은 입자크기의 상대분포가 시간에 따라 변하지 않고 단순한 형태로 일정하게 유지되는 입자성장을 말하며, 비정상 입자성장이라 함은 일부의 입자들만 예외적으로 크게 성장하여 시간에 따른 상대입자크기 분포가 변화하고 2중의 분포를 보일 때의 입자성장을 말한다. 한편 입자성장을 다결정체의 원자적, 미세조직적 관점으로 보면, 순수재료일 때, 입계에 불순물이 편석되었을 때, 입계에 2차상이 있을 때 등으로 나누어 생각할 수 있다. 여기서는 치밀한 다결정체에서의 정상 입자성장 양상과 그 이론적 배경에 대하여 설명하고자 하며, 소결체에서처럼 시간에 따라 기공이 수축하는 경우의 입자성장은 치밀화와 더불어 다음 절에서 다루고자 한다.

치밀한 소결체에서 입자의 성장은 입계의 곡률, 즉 서로 인접한 입자들의 모세관력 차이가 구동력으로 작용하여 일어난다. 입자성장은 입계가 이동하여 일어나는 것이므로 입자성장속도 v_b는 일반적인 입계 이동식을 이용하여

$$v_b = M \cdot F \tag{8}$$

로 쓸 수 있다. 여기서 M은 입계의 이동도, F는 입계

에 작용하는 힘이다. 입계이동의 구동력을 입자성장의 구동력으로 간주하면 입계이동속도는 입자성장속도가 되므로 순수물질에서 일반적인 입자성장식은

$$G^2 - G_0^2 = Kt \tag{9}$$

로 쓰여진다. 여기서 K는 입계에 수직방향으로의 확산계수를 포함하는 상수이다. 식 (9)는 시간에 대한 2차식의 형태로서 입자크기가 클수록 입성장속도가 느려짐을 의미한다.

일반적으로 불순물이나 2차상 입자가 입계에 있으면 입계의 이동을 방해하므로 입성장이 억제되며, 입계에 기공이 존재할 경우에도 다른 2차상과 마찬가지로 입계의 이동을 방해하므로 입성장속도가 늦어진다. 입계의 이동을 방해하는 2차상의 역할은 Zener 효과¹⁰⁾로서 설명된다. 그 결과에 의하면 반경이 r인 구형의 2차상 입자 하나가 입계이동을 방해하는 힘은 입계면장력을 γ라 할 때 πrγ이며, 구형의 2차상이 고르게 분포되어 있을 때에 입성장은 궁극적으로 멈추게 된다. 이때의 입자크기는 4r/3β로서 β는 2차상의 부피분율이며 β는 상수이다. 이들 식에서 보면 2차상 입자의 크기가 작을수록, 부피분율이 높을수록 입자성장이 억제됨을 알 수 있다.

2차상 입자와 입계가 결합하면 전체 계면에너지는 감소하므로 이들의 결합은 자발적으로 일어나게 된다. 따라서 입계 뒤쪽에 있는 입자는 입계가 움직이는 것을 방해하지만, 입계 앞쪽에 있는 입자는 입계가 움직이는 것을 도와주게 된다.¹¹⁾ 그러므로 실제로 입자성장을 방해하는 힘은 Zener 효과에서 예측한 값보다 훨씬 작다.

입계를 중심으로 한 불순물 분포 역시 입계의 이동 속도에 영향을 미치는데 이는 2차상 입자의 경우와 비슷하게 생각할 수 있다. 불순물 원자들이 입계를 끄는 힘(dragging force)을 F라고 할때 F는 다음과 같이 표현된다.^{12,13)}

$$F = (\text{불순물 원자의 갯수}) \times (\text{원자 하나당 dragging force}) \\ = - \int_{-\infty}^{\infty} n(x) \frac{dE}{dx} dx = -N_v \int_{-\infty}^{\infty} [c(x) - c(\infty)] \frac{dE}{dx} dx \tag{10}$$

여기서 n(x)는 입계로부터 x만큼 떨어진 위치에서의 단위부피당 불순물 원자의 수, E는 불순물 원자에 대한 에너지 포텐셜, c는 불순물의 농도, N_v는 단위

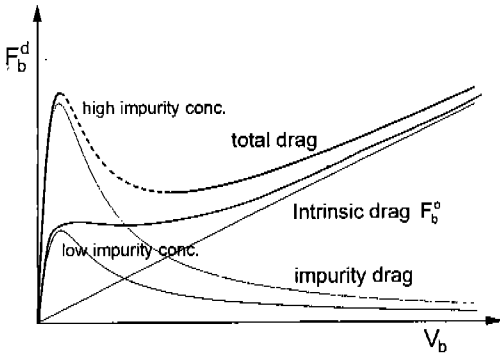


Fig. 7. Driving force for grain-boundary migration versus grain-boundary velocity.

부피당 기지상(matrix) 원자의 수이다.

즉 입계를 중심으로 불순물 분포가 대칭적이면 입계를 당기는 힘은 0이 되지만, 비대칭적이면 어떤 방향으로 힘이 존재하게 된다. 초기에 불순물 분포가 대칭적이어서 F 가 0이었다 하더라도, 입계의 곡률 등 다른 구동력에 의해 입계가 이동하면 불순물 분포의 대칭성이 깨져서 F 가 생성된다. 입계이동속도 v_b 와 불순물 입자들이 입계와 함께 이동하는 정도에 따라 입계를 중심으로 한 불순물 분포가 달라지고, 따라서 F 도 달라지게 된다. Fig. 7은 F 와 v_b 와의 관계를 나타낸 것이다. 불순물 농도가 증가할수록 F 가 점점 커져서 입계이동이 어려워지지만, 농도가 어느 값 이상이 되면 같은 F 에서 입계이동 속도가 갑자기 증가하는 현상(breakaway)이 생긴다.

결국 입자성장을 억제하여 미세한 조직을 얻기 위해서는 원칙적으로 불순물을 첨가함으로써 입계이동도를 낮추거나, 미세한 2차상 입자를 분산시킴으로써 입계이동을 억제하는 방법이 가능하다. 그러나 2차상 입자나 불순물을 첨가하였을 때에는 다른 부수적인 효과가 항상 나타나게 되므로 원하는 조직과 물성을 얻기 위해서는 다른 모든 영향들을 고려하여야 한다. 따라서 실제로 2차상 입자나 불순물을 첨가하는 방법에는 많은 제한이 있게 된다.

2.3. 미세조직 변화: 대기공 소결체의 입자성장과 치밀화

분말 성형체의 소결 중에 일어나는 기본적인 현상은 앞서도 설명한 바와 같이 치밀화와 입자성장이자. 지금까지는 각각 입자성장이 일어나지 않을 때의

치밀화와 완전치밀화된 다결정체 내에서의 입자성장 문제를 다루었다. 여기서는 이들 두가지 현상을 동시에 해석함으로써 소결 중 미세조직이 어떻게 변할 것인가 하는 문제를 다루고자 한다. 이 두가지 현상을 한꺼번에 취급하는데는 많은 어려움이 있으나 근래에 여러 사람들의 노력에 의하여 정량적인 설명이 가능하게 되었다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 소결도중 기공은 입계의 이동을 방해함과 동시에 입계를 따라서 이동하면서 입계로부터의 원자확산에 의해 수축되어 시편이 치밀하게 된다. 실제 소결체에서 입계에너지는 영(zero)이 아니므로 기공의 모양이 완전 구형은 아니지만 문제를 단순화시키기 위하여 기공이 구형이며 그 크기가 입자 크기에 비하여 상당히 작은 경우에 대하여 설명하고자 한다. 기공의 크기가 작을 때, 즉 최종 소결 단계에서, 기공 모양은 미세조직 변화를 예측하는데 아주 중요한 변수는 아니다.

기공이 존재하는 상태에서 입자성장이 일어날 때 기공과 입계가 같이 이동할 경우에는 다음과 같은 식이 성립한다.¹⁴⁾

$$v_b = v_p = M_p F_p = \frac{M_p}{1 + NM_b/M_p} \cdot F_b \quad (11)$$

여기서 v_b , v_p 는 각각 입계와 기공의 이동속도이고, M_b , M_p 는 입계와 기공의 이동도(mobility, 소결기구에 따라 다름), N 은 입계 단위면적당 기공의 수이다. 그런데 기공의 갯수가 많고 이동도가 작을 때는 입계 이동 속도가 기공이동 속도에 의해 좌우되므로 입자성장이 기공제어로 일어나고, 반대로 기공 갯수가 적고 이동도가 클 때는 입자성장이 입계제어로 일어난다. 이 각각의 경우에 식 (11)은 아래와 같이 간략하게 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{기공제어} : v_b = v_p = M_p F_p / N \\ \text{입계제어} : v_b = v_p = M_b F_b \end{aligned} \quad (12)$$

기공제어와 입계제어의 경계선은 위의 두 식을 같다고 놓았을 때 얻을 수 있고 Fig. 8에서 b선으로 표시된다.

입자성장이 기공제어로 일어나고, 치밀화와 입자성장의 주요 기구가 각각 체확산과 표면확산이라고 할때 입자성장과 치밀화 속도는 식 (13)과 같이 표현된다. 이 식은 다른 소결기구에 대해서도 비슷한 방식으로 유도된다.

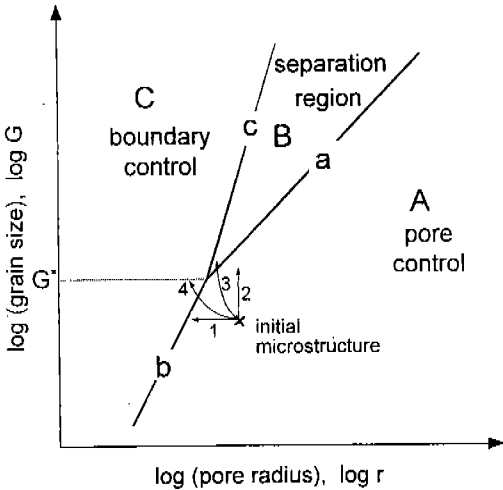


Fig. 8. Dependence of the type of pore boundary interaction on microstructural parameters (pore size and grain size) when pores move by surface diffusion.

$$\frac{dG}{dt} = v_b = \frac{D_s \delta_s \gamma_b V_m}{RTG^3 (1 - \rho)^{4/3}}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{D_l \gamma V_m}{G^3 RT} K \quad (13)$$

여기서, K는 비례상수이다.

입계이동속도가 기공의 속도보다 빠르면 입계와 기공이 분리되므로 위에서 유도한 입자성장과 치밀화속도식은 성립하지 않는다. 입계, 기공의 분리가 일어나는 영역은 Fig. 8에서 a선과 c선 사이의 영역이다. a선 쪽의 입계, 기공 분리는 기공 크기가 크고 속도가 너무 느려서 일어나는 것이고, c선 쪽은 기공 이동속도는 빠르지만 크기가 작아서 입계를 dragging하는 힘이 작기 때문에 일어난다. 어느 경우이든 기공속도가 입계이동속도보다 느리기 때문에 분리가 일어난다.

지금까지의 내용을 정리하면 다음과 같다. A 영역은 기공의 크기가 커서 기공이 입계의 이동을 효과적으로 억제하므로 입자성장이 기공제어로 일어나는 영역이며, B 영역은 입계이동속도가 기공속도보다 커서 입계와 기공이 분리되는 영역이다. C 영역은 기공의 크기가 작고 기공의 이동도가 커서 입계가 이동할 때 같이 쉽게 따라 움직일 수 있으므로 입자성장이 입계제어로 일어나는 영역이다. 최종소결 단계에 있는 어느 분말 성형체의 미세조직이 X 점이라 할 때 1번 경로는 순수하게 치밀화만 일어나는 경우를 말

하고 2번 경로는 치밀화 없이 입자성장만 일어나는 경우를 의미한다. 3번 경로를 따라 입자성장과 기공 수축이 일어난다면 입계와 기공의 분리가 일어나 시편의 완전치밀화가 불가능하며 비정상입자성장이 일어날 수 있다. 이를 피하려면 4번 경로를 따라 소결이 진행되어야 한다. 즉 치밀화가 빠르고 입자 성장이 억제되는 경우이다. 따라서 입계입자크기 G*가 클수록 소결공정의 제어가 용이해짐을 알 수 있다. 체 확산이나 입계확산이 빠르면 치밀화 속도가 증가하고, 표면확산계수가 크거나 입계에 불순물이 편석되어 있으면 G* 값이 증가한다. 완전 치밀화된 시편을 얻으려면 입계, 기공이 분리되는 영역을 지나지 않도록 소결변수들을 조절해야 한다.

3. 액상소결

3.1. 액상소결의 치밀화 모델과 이론

액상소결 중 분말 성형체의 치밀화를 설명하는 모델과 이론은 이제까지 두가지가 제시되어 있다. 그 하나는 Cannon과 Lencl¹⁷⁾이 제시한 3단계 모델로서, Kingery¹⁸⁾가 초기 단계인 액상 유동에 의한 치밀화와 그 다음의 용해 재석출 단계를 이론적으로 분석하였다. 다른 하나는 권과 윤¹⁹⁾이 제시한 액상소결 후기단계의 기공채움 현상으로서, 기공채움 분석은 박 등²⁰⁾이, 기공채움 분석에 근거한 액상소결 이론은 강 등²¹⁾이 제시하였다.

3.1.1. 입계면 편평화 모델과 이론(Contact Flattening Model and Theory)

Kingery¹⁸⁾는 액상소결 초기인 액상유동 단계에서의 치밀화를 점성유동에 의한 치밀화로 보았다. 실제 계에서 액상유동에 의한 치밀화가 압분체의 가열중에 일어날 것이라고 생각해 볼 때 이 현상 자체를 아주 단순하게 고상소결에서의 점성유동으로 이해할 수 있다는 것이다. 그러나 실제로 소결중 입자-액상이 점성체처럼 유동할 수 있는가 하는 점은 액상량, 입자크기, 이면각 등에 따라 결정된다.

Kingery는 고전 액상소결모델의 제 2단계인 용해-재석출 단계에서는 입자 편평화에 의해 분말 성형체가 치밀화된다고 생각하였다. 그는 액상-입자 유동이 일어난 후의 미세조직을 비슷한 크기의 기공이 입자와 액상사이에 균일하게 분포되어 있는 것으로 가정하고 두 입자 모델로서 용해-재석출에 의한 성형체

수축을 이론적으로 분석하였다. Kingery는 이 두 입자 모델에서 구형의 기공이 입자의 목부위에 존재하며 액상소결 중 입자성장은 일어나지 않는다고 가정하였다. 또한 액상소결이 일어나기 위해서는 고상이 액상에 용해되어야 하며 두 입자 사이에 액상막이 존재하여야 한다고 하였다. 따라서 이 모델은 소결중 고상 입자의 거동에 초점을 맞춘 것이며, 이면각이 0° 인 경우에 대한 것이다. 이상의 가정과 조건하에서는 액상의 모세관 압력에 의하여 두 입자 사이에는 압축력이 작용하게 되며 이 압축력에 의하여 입자 접촉면에 있는 원자들의 화학 포텐셜은 접촉면 밖의 원자들의 화학 포텐셜보다 높다. 따라서 액상막을 통한 물질이동이 접촉면에서부터 체액상(bulk liquid)으로 둘러진 목부위로 일어나게 되고 기공은 물질이동에 따라, 즉 시간에 따라 연속적으로 수축하며 시편도 수축한다. 이 압축력에 의한 화학 포텐셜 증가에 따른 물질이동의 기구로서 Kingery는 확산지배기구와 계

면반응지배기구를 생각하였다.

3.1.2. 기공채움 모델과 이론(Pore Filling Model and Theory)

입계면 편평화 모델이 액상소결 중의 미세조직 변화를 간과한 두 입자 모델인 반면 기공채움 모델은 미세조직 관찰을 근거로 한 현상학적인 모델이다. 권과 윤¹⁹⁾이 관찰한 액상소결 중의 미세조직 변화에 의하면, 액상이 생성되면 먼저 액상은 시편 중심부로 모이고(liquid coagulation), 그 후 액상이 많이 몰린 비교적 치밀한 부분이 넓어져서 액상이 전시편에 고르게 분포되어 시편 전체가 고립기공만을 포함한 비교적 균일한 조직으로 되며(liquid redistribution), 고립기공은 결국 액상으로 채워져 소멸된다(liquid filling of pores). 처음의 두 단계는 액상유동과 액상의 모세관력에 의한 치밀화이다. 이들 두 단계는 소결중 비교적 빨리 지나가므로 고립기공 소멸단계가 실제 액상소결 속도를 결정하게 된다.

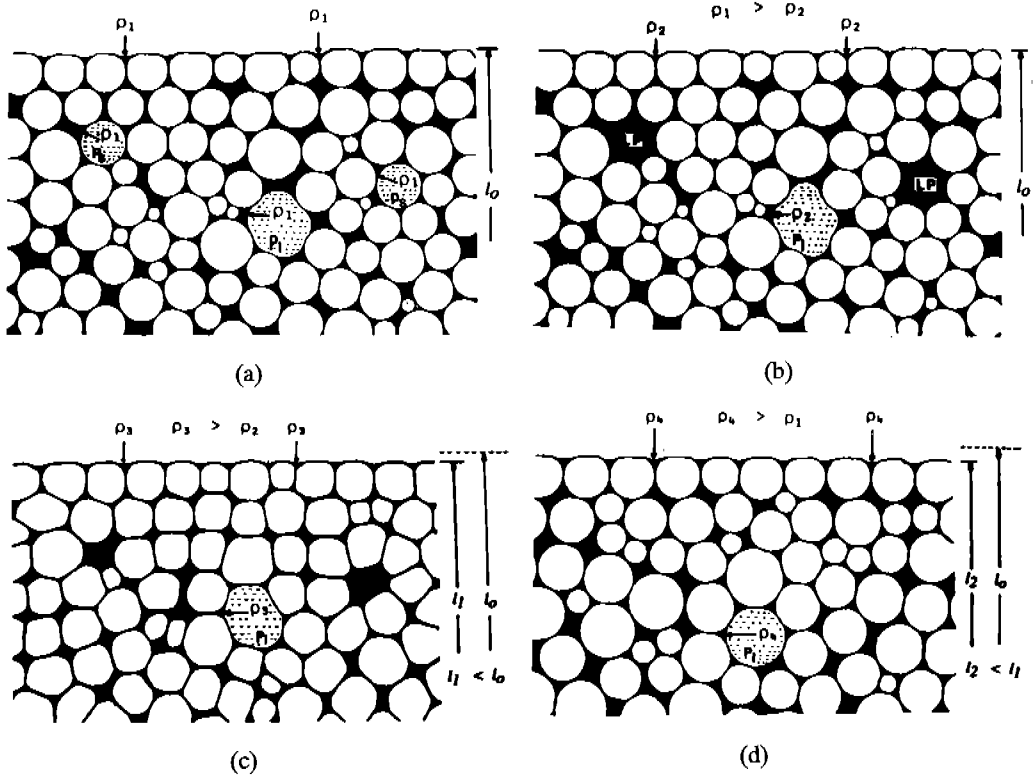


Fig. 9. Illustration of the process of pore filling and shape accommodation during the final stage of liquid-phase sintering: (a) just before the liquid filling of small pores (P_s) (at a critical condition), (b) right after the filling of small pores, (c) grain shape accommodation by grain growth, and homogenization of microstructure around the liquid pockets formed at the pore sites during prolonged sintering, and (d) just before the liquid filling of a large pore (P_l).

Fig. 9는 권과 윤^{19,22)}의 기공채움모델과 실제 액상 소결체에서의 미세조직변화를 근거로 강 등²³⁾이 제시한 후기 액상소결모델의 모식도이다. Fig. 9(a)는 작은 기공이 액상으로 채워지기 직전의 미세조직을 나타낸다. Fig. 9(a) 상태 이전의 안정한 기공 상태에서는 입자 주위에서 입자 하나당 액상의 상대적 양 (liquid volume fraction)이 불변이므로 입자모양이 변화할 수 있는 구동력이 존재하지 않는다. 이는 기공이 있되 안정한 기공이기 때문에 시편 표면의 크기가 무한대인 기공과 마찬가지로 미세조직에 실질적으로 아무 영향을 미치지 않는다는 의미이다. 즉 기공은 안정한 제 3상으로서 입자 액상이 치밀한 소결체를 이루고 있다는 것과 같다. 따라서 기공이 없는 완전 치밀화된 소결체와 마찬가지로 소결시간에 따라 입자크기와 액상 곡면(meniscus)의 비는 일정하며 평균적으로 닮은 꼴로 자라게 될 것이다.

그러나 입자성장에 따라 작은 기공이 완전히 wetting되어 액상으로 채워지게 되면(Fig. 9(b)) 작은 기공에 채워진 액상은 시편 전체에 걸쳐 흘러 들어온 것이므로 시편 표면과 아직 액상으로 채워지지 않은 더 큰 기공 표면의 액상량이 적어진 것과 같게 된다. 즉 액상이 작은 기공을 채움으로서 시편 표면부와 안정한 큰 기공 표면부의 액상의 곡률반경이 작아지게 되어, 순간적으로 액상 내부의 압력은 그만큼 낮아지게 되고 모세관력은 증가하게 된다. 따라서 순간적으로 일어나는 단순한 액상의 기공채움에 의하여 시편 수축은 일어나지 않고 소결밀도(수침법으로 측정된 소결밀도)만 증가됨을 알 수 있다. 그러나 기공채움에 의하여 시편 다른 부위의 액상량(유효액상량: effective liquid volume)은 실질적으로 줄어든 결과가 되므로, 즉 모세관 현상으로 보면 액상 내부압력이 낮아졌으므로 이에 해당하는 평형 모양으로 입자들이 변형되고자 하는 구동력이 존재하게 된다. 실제로 액상소결체에서 액상의 일부를 제거하면 입자들이 자라면서 더욱 찌그러진 모양으로 변화한다.²⁴⁾ 이에 따라 입자의 모양은 Fig. 9(c)와 같이 입자 성장에 따라 더욱 찌그러지는 형태로 되려 하며, 액상포켓 주위의 입자는 반대로 액상포켓 내부로 성장하며 더 둥글어지게 된다. 이러한 입자변형(shape accommodation)과 액상포켓 주위의 입자성장은 미세조직적으로 볼 때 서로 반대되는 현상으로서, 전자는 국부적으로 입자를 찌그러지게 하는 반면 후자는 둥글어지게 한

다. 전자의 입자변형은 입자들이 더욱 찌그러지게 되는 것이므로 실질적으로 시편의 수축으로 나타날 것이며, 후자의 입자성장은 입자를 둥글게 하는 미세조직 균질화에 기여할 것이다. 후자의 입자성장은 결국 입자변형의 구동력을 감소시켜 궁극적으로 작은 기공이 채워지기 전의 미세조직과 닮은 꼴로 되도록 하는데 기여하고 더 큰 기공을 채울 수 있는 단계에 빨리 도달하게 할 것이다(Fig. 9(d)).

이상의 액상소결 현상에 대한 설명은 Kingery 이론의 액상소결 현상과 근본적으로 다르다. 새로운 액상소결 모델²³⁾에서는 액상의 기공채움이 일어나기 전에는 입자변형이 일어날 수 없으며 기공채움이 입자의 모양을 변형시킨다는 것이다. 또 액상소결의 후기 단계에서 기공채움은 입자성장에 의해서만 일어날 수 있다. 따라서 액상소결 후기 단계는 입자성장에 의한 기공채움, 기공채움 후에 일어나는 입자변형과 시편수축, 입자성장에 의한 입자형태 회복에 따른 미세조직 균질화, 더 큰 기공의 액상채움이 연속적으로도 반복해서 일어나는 것으로 특징지워질 수 있다.

새로이 제시된 기공채움 모델을 바탕으로 최근에 강 등²¹⁾은 액상소결이론을 제시하였다. 액상에 의한 기공채움은 액상이 기공의 표면을 연속적으로 적실 때 일어나므로 우선 기공크기 분포를 가정한 후 액상량, 이면각, 젖음각, 입자크기 등에 따른 액상곡면반경(radius of liquid meniscus)을 계산함으로써 액상에 의한 기공채움과정을 정확하게 묘사할 수 있었고 이로부터 기공분포, 기공율, 액상량, 이면각, 젖음각, 입자크기, scale, 소결분위기 등이 치밀화속도에 미치는 영향을 알 수 있었다.²¹⁾ 실제 액상 소결체 내에서의 기공분포와 유사한²⁵⁾ lognormal 분포와 큰 크기의 기공에서 최대 분율을 가지는 Weibull 분포를 사용하여 기공 크기 분포에 따른 치밀화효과를 전산모사하였다. 여기서는 액상에 의한 기공채움과정과 기공분포, 기공율, 액상량이 그 과정에 미치는 영향에 대해서 전반적으로 기술하고자 한다.

Fig. 10은 기공율 10%와 액상량 5%로 lognormal 기공분포와 Weibull 기공분포를 가질 때 각각에 대한 전반적인 소결거동을 보여준다. Fig. 10의 계산결과는 확산지배일때의 입자성장속도식인 $G_t^3 - G_0^3 = Kt$ (G_t 는 시간 t 에서의 입자크기, G_0 는 초기 입자크기, K 는 반응상수로서 본 전산모사에서는 Co-Cu계의 실험결과²⁶⁾를 사용하였다.)를 사용하고, 이면각 0° , 젖음각 0° ,

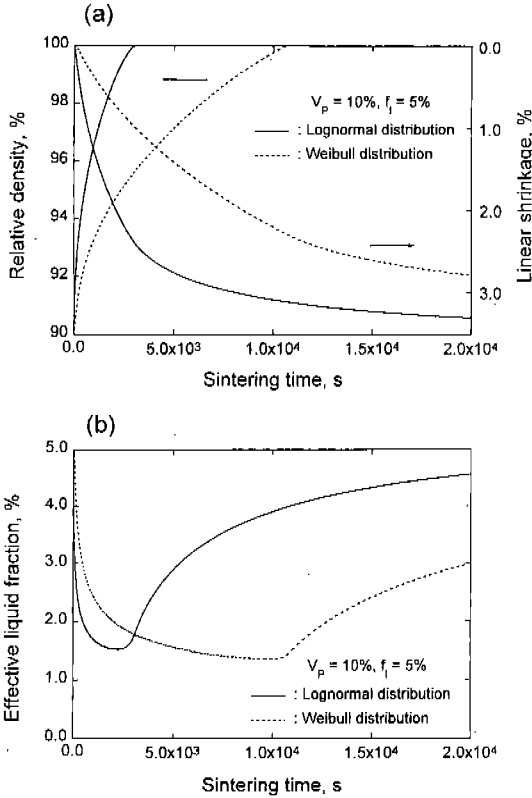


Fig. 10. Calculated curves of (a) relative density and shrinkage and (b) effective liquid volume fraction with sintering time for lognormal and Weibull distributions of pores.

비확산성 가스의 영향은 없다고 가정하여 얻은 것이다. Fig. 10(a)와 (b)를 보면 시간이 지남에 따라 상대 밀도는 연속적으로 증가하지만, 유효액상량은 소결 초기 급격히 감소하다가 일정한 값에 도달한 후 상대 밀도가 100%에 가까울 때 다시 증가하기 시작한다. 이는 액상이 기공을 채움에 따라 유효액상량이 급격히 감소하다가 액상으로 채워진 기공에서의 미세조직 균질화에 의하여 다시 증가하기 때문인데, 완전치밀화가 이루어진 후에도 미세조직 균질화는 오랫동안 진행된다는 것을 알 수 있다. 이상의 소결거동들은 기공크기 분포에 매우 크게 영향을 받는데, 완전치밀화되는데 걸리는 시간이 Weibull 분포의 경우가 lognormal 분포의 경우보다 약 3.2배 더 소요된다. 이러한 현상들은 기공채움, 유효액상량, 입자성장, 균질화가 상호 작용하는 액상소결의 기본적인 특징을 보여주는 것이다.

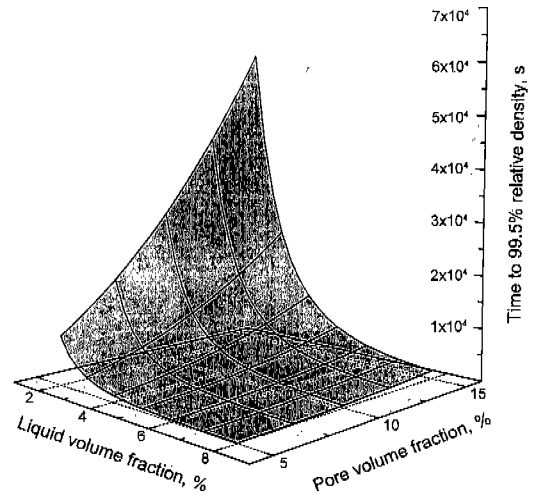


Fig. 11. Calculated sintering time to 99.5% relative density with various liquid and pore volume fractions.

Fig. 11은 기공율이 5-15%이고 액상량이 2-8%로 변화할 때 99.5%의 상대밀도에 이르는 시간을 보여 주고 있다. 기공율 10%, 액상량 5%를 기준으로 99.5%의 상대밀도에 이르는 시간은 액상량의 -2.9승에 비례하고 기공율의 2.2승에 비례한다. 이와같이 액상량의 변화가 치밀화에 미치는 영향이 기공율의 영향보다 크다. 이는 액상량의 변화가 전체 시편의 유효액상량에 직접적인 영향을 주기 때문이다. 물론 기공율의 증가도 치밀화에 따른 유효액상량의 감소에 영향을 주지만, 그 감소량은 액상은 채워졌지만 균질화는 되지 않은 기공량에 의해서만 영향을 받기 때문이다.

이상의 액상채움 액상소결이론으로부터 분석된 치밀화에 대한 기공(액상)분율의 영향, 입자크기의 영향은 기존의 액상소결이론으로는 알 수 없었다. 결국 강 등²¹⁾의 이론은 실제 액상소결에서 소결변수에 따른 치밀화를 이론적으로 예측할 수 있게 한다는 데에서 그 의미를 찾을 수 있을 것이다.

3.2. 액상소결 중의 입자성장

입자의 곡률 반경이 작아짐에 따라 기지상에 대한 기지상 용질원자의 용해도는 증가한다. 기지상 내에 크기가 서로 다른 입자들이 있을 때 작은 입자의 용질원자 용해도는 큰 입자의 용질원자 용해도보다 크므로 용해도 차이에 의하여 작은 입자에서 큰 입자로의 물질이동이 일어나게 된다. 따라서 작은 입자는

계속 녹아나와 더 작아지게 되고 큰 입자는 성장하여 더 커지게 되어 결국 기지상 내의 평균입자 크기는 증가한다. 이러한 현상을 Ostwald ripening이라 한다. 이러한 현상에 대하여 Lifshitz와 Slyozov²⁷⁾는 입자 성장이 기지상내 원자의 확산에 의하여 지배되는 경우에 대하여 이론을 제시하였으며, Wagner²⁸⁾는 확산 지배 경우와 원자의 계면반응이 전체 성장속도를 지배하는 계면반응지배 경우에 대하여 이론을 제시하였다. 이 Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW) 이론^{27,28)}에 의하면 입자성장식은 $R_n^3 - R_0^3 = Kt$ (R_0 는 초기 평균입자 크기, R_n 는 시간이 t 일 때의 평균입자 크기, K 와 n 은 상수)로 표시되고, 입자성장중 입자들은 초기 입자크기 분포에 무관하게 정상상태에 도달하여 일정한 크기 분포를 가지며, 평균 입자크기의 세제곱($n=3$, 확산지배)이나 제곱($n=2$, 계면반응지배)이 시간에 비례한다.

LSW이론의 유도에는 몇가지 기본 가정들이 들어 있으므로 이 이론으로 실제계의 입자성장을 분석하기 위하여는 그 계에서 이들 가정이 만족되는가를 분명히 가려야 한다. 가장 근본적인 가정은 입자/기지상 계면의 이동도가 입자모양이나 결정방향에 무관하게 일정하다는 것이다. 이 의미는 원자가 입자/기지상 계면에서 붙거나 떨어지거나 하는 일이 어느 상황에서나 같다는 것으로, 거친 면을 갖는 구형입자의 경우에만 적용될 수 있는 조건이다. 거친 면(rough interface)을 갖는 구형입자와는 달리 매끈한 면(flat interface)을 갖는 각진 입자의 경우에는 이 조건이 전혀 만족되지 않는다.^{29,31)} 왜냐하면 입자성장의 구동력이 Ostwald ripening에서와 같이 작은 경우 각진 입자의 성장이나 수축은 특정 부위인 나선전위(screw dislocation)나 결함, 2차원 핵생성 등을 통해서만 일어나기 때문이다. 이는 각진 입자의 성장이나 수축이 계면반응에 지배된다는 의미로서 Wagner가 유도한 계면반응지배 입자성장과는 근본적으로 다름을 나타낸다.³²⁾ 또 각진 입자의 모양 자체가 일정 구동력 하에서 결정면에 따라 그 이동도가 서로 다르다는 것을 의미한다. 따라서 각진 입자의 성장은 Wagner의 이론으로 설명될 수 없다. 현재 각진입자들 간의 Ostwald ripening을 기술할 수 있는 이론은 확립되어 있지 않으며, 비정상 입자성장에 대한 분석이 시도되고 있다.³³⁾

LSW 이론에서 구한 입자성장식과 입자분포는 근본적으로 입자성장이 정상상태에서 일어날 때에만 적용된다. 즉 입자부피가 시간에 따라 변한다거나(예

를 들어 석출초기상태) 입자들간의 화학조성이 서로 다르거나(예를 들어 여러 복합탄화물이 생성되는 경우) 입자내의 용질원자의 농도분포가 있다거나(예를 들어 SiAlON계 재료) 입자크기 분포가 정상상태에 있지 않을 때(예를 들어 입자성장 초기)에는 이론식을 실제계의 입자성장 데이터 분석에 이용할 수 없다. 따라서 실제계에서 입자성장은 정상상태에 있음을 확인, 확신한 후에야만 LSW 이론으로 논의할 수 있다. 기지상 내에서의 석출물성장 혹은 입자성장에 대한 이제까지의 많은 연구에서 이상의 관점에서 오류가 있었다.

4. 결 언

소결은 크게 고상소결과 액상소결로 나누어 생각할 수 있지만 그 기본 현상은 치밀화와 입자성장이다. 고상소결에 대한 초기의 연구들에서는 치밀화와 입자성장을 각각 나누어 다루었다. 따라서 이들 모델로는 실제 소결 중의 미세조직 변화에 대한 정확한 설명 및 예측을 하기 어렵다. 하지만 고상소결의 초기, 중기, 후기 소결 모델을 통해 소결현상을 이론적으로 분석하므로써 목성장이나 치밀화에 대한 주요 소결변수의 영향을 이해할 수 있다. 치밀화를 고려하지 않은 이미 완전 치밀화된 다결정체에서의 입자성장 구동력은 입계의 곡률, 즉 서로 인접한 입자들의 모세관력 차이이다. 입계에 불순물이 편석되거나, 2차상 입자가 분산되는 경우에는 입계의 이동도를 떨어뜨려 입자성장을 억제하게 된다. 불순물, 2차상 입자등이 입계이동 속도에 미치는 영향에 대하여 이해하므로써 입자성장을 억제하여 미세한 조직을 얻는 등의 미세조직 조절이 가능할 것이다. 이 두가지 현상을 동시에 고려하여 해석함으로써, 실제 소결 중의 미세조직이 어떻게 변화할 것인가를 설명하고 예측할 수 있다. 즉, 각각의 치밀화 및 입자성장 기구의 조합에 대하여 미세조직 변화에 대한 소결변수의 영향을 이론적으로 예상하여 원하는 미세조직을 얻기 위한 적절한 소결 조건을 제시할 수 있다.

액상소결은 고상소결과는 달리 소결 중에 액상이 존재한다. 액상은 물질이동의 빠른 경로로 작용하여 고상소결에 비하여 비교적 짧은 소결 시간에 시편을 치밀화시킨다. 액상소결에서도 고상소결에서와 마찬가지로 분말 성형체가 치밀화되면서 입자들이 성장

한다. 액상소결 시의 입성장은 LSW이론에서 크기가 다른 입자 사이의 용해도 차이로 설명할 수 있다. 분말 성형체의 치밀화에 대해서는 초기고상소결이론과 유사하게 입자성장이 없다고 가정하고 유도된 이론이 Kingery의 입자편평화 모델로서, 이 이론은 고상소결의 두 입자모델과 같이 입자성장이 없는 극단적인 경우를 가정하였기 때문에 실제 계에 적용할 수 없다. 기공채움 모델에 근거하여 최근에 제시된 액상소결 모델과 이론(기공채움이론)은 실제 성형체의 미세조직 변화를 근거로 제시되고 유도된 것으로서, 입자성장과 치밀화를 동시에 고려하여 액상소결 중의 치밀화를 잘 설명할 수 있다.

실제로 어떤 계의 소결 거동을 예측하는 일은 이론처럼 명확하고 간단한 것이 아니다. 주어진 계에서 소결에 영향을 미치는 변수들은 무엇인지, 그 변수들이 소결도중 어떤 영향을 미치는지, 주로 어떤 기구에 의해 소결이 진행되는지를 정확히 아는 것은 어려운 일이다. 뿐만 아니라 실제 소결은 입자성장과 치밀화가 동시에 일어나는 복잡한 과정이기 때문에 이론적으로도 정확히 예측할 수 없는 부분이 있다. 또한 한가지 변수를 변화시키면 나머지 변수들도 영향을 받기 때문에, 한가지 변수만의 영향을 연구하는 것도 결코 쉽지 않다. 그러나 소결현상과 이론에 대한 기본적인 이해가 있을 경우, 원하는 미세조직을 얻기 위해 어떤 변수를 어떻게 변화시켜야 하는지 그 방향을 잡기가 보다 용이할 것이며, 미세조직을 해석하는 데에도 크게 도움이 된다.

References

1. S.-J. L. Kang and K. J. Yoon: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5** (1989) 135.
2. M. Hillert and G. R. Purdy: *Acta Metall.*, **26** (1978) 333.
3. J. H. Jeon, J. H. Je and S.-J. L. Kang: *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
4. W. D. Kingery and M. Berg: *J. Appl. Phys.* **26**(10) (1955) 1205.
5. R. L. Coble: *J. Appl. Phys.*, **32**(5) (1961) 787.
6. R. W. Balluffi and L. L. Seigle: *Acta Metall.*, **3** (1955) 170.
7. J. Brett and L. Seigle: *Acta Metall.* **14** (1966) 575.
8. R. L. Coble: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962) 123.
9. Y.-K. Paek, K.-Y. Eun and S.-J. L. Kang: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) C380.
10. C. S. Smith: *Trans. Metall. Soc. AIME* **175** (1948) 345.
11. N. Laout: *Acta Metall.*, **30** (1982) 1291.
12. J. W. Cahn: *Acta Metall.*, **10** (1962) 789.
13. K. Lücke and H. P. Stüwe: *Acta Metall.*, **19** (1971) 1087.
14. R. J. Brook: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**[1] (1969) 56.
15. C. H. Hsueh, A. G. Evans and R. L. Coble: *Acta Metall.*, **30** (1982) 1269.
16. M. A. Spears and A. G. Evans: *Acta Metall.*, **30** (1982) 1281.
17. H. S. Cannon and F. V. Lenel: *Pulvermetallurgie (Plansee Proceedings 1952)*, F. Benesovsky (ed.), Metallwerk Plansee GmbH, Reutte (1953) 106.
18. W. D. Kingery: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 301.
19. O. J. Kwon and D. N. Yoon: *Sintering Processes (Proc. 5th Inter. Conf. on Sintering and Related Phenomena)*, G. C. Kuczynski (ed.), Plenum Press, N.Y. (1980) 208.
20. H.-H. Park, O.-J. Kwon and D. N. Yoon: *Metall. Trans. A*, **17A** (1986) 1915.
21. (a) S.-J. L. Kang, S.-M. Lee and K.-H. Kim: *Sintering Technology (Proc. of "Sintering 1995")*, R. G. Cornwall, R. M. German and G. M. Messing (eds), Marcel Dekker, N.Y. (1996) 221. (b) S.-M. Lee and S.-J. L. Kang: *Acta Mater.*, in press.
22. O.-J. Kwon and D. N. Yoon: *Inter. J. Powder Metall. Powder Tech.*, **17** (1981) 127.
23. S.-J. L. Kang, K.-H. Kim and D. N. Yoon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 425.
24. D. D. Lee, S.-J. L. Kang and D. N. Yoon: *Scripta Metall.*, **24** (1990) 927.
25. J. K. Park, S.-J. L. Kang, K. Y. Eun and D. Y. Yoon: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989) 837.
26. S. S. Kang and D. N. Yoon: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982) 1405.
27. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35.
28. C. Wagner: *Z. Electrochem.*, **65** (1961) 581.
29. W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: *Philos. Trans. Roy. Soc. London, A*, **243** (1951) 299.
30. J. W. Cahn: "On the Morphological Stability of Growing Crystals", in *Crystal Growth*, H. S. Peiser (ed.), Pergamon Press, Oxford (1967) 681.
31. J. P. Hirth and G. M. Pound: *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, Oxford (1963) 77.
32. S.-J. L. Kang and S.-M. Han: *MRS Bulletin*, **20** (1995) 33.
33. Y. J. Park, N. M. Hwang and D. Y. Yoon: *Metall. Trans. A*, **27A** (1996) 2809.