

## 소결모형에 기초한 고상소결과정의 모의조종특성

장재식, 최평남, 손경준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기초과학이 든든해야 나라의 과학기술이 공고한 토대우에서 끊임없이 발전할수 있습니다.》

내열성, 내부식성, 높은 굳기와 전기, 자기적특성으로 하여 여러 과학기술분야에서 중요하게 쓰이고있는 정밀사기재료는 소결과정에 제조된다.[1]

소결체의 미시구조에는 구성재료분말의 성질과 응집상태, 가열속도, 소결공정 등 여러가지 인자들이 영향을 준다. 소결체의 미시구조는 최소한 립자성장을 억제하고 높은 치밀화도와 균일한 립도분포를 가지도록 최적화하여야 한다.[2] 그러자면 소결체의 미시구조변화과정을 모의화하고 그에 따라서 소결과정을 최적화하는것이 중요하다. 최근에 소결체의 미시구조를 최적화하기 위한 초고압소결, 방전플라즈마소결, 마이크로파소결 등 새로운 소결방법들이 개발되고있지만 소결체의 립도분포와 소결물립새가 복잡하고 특성이 변하기때문에 물리적모형에 기초하여 전체 소결과정을 예측조종하기 위한 연구가 난 문제로 제기되고있다.[3]

우리는 보편성을 가지는 편속방정식과 소결물립새를 결합하여 전체 소결과정을 조종할 수 있는 물리적모형을 작성하고 그에 기초하여 고상소결과정의 모의조종특성을 밝혔다.

### 1. 소결과정에 대한 치밀화와 립자성장모형

크기가  $r$ 인 기공수축에 대한 보편화된 식은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{k}{r^m} \quad (1)$$

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ n(r, t) \frac{dr}{dt} \right] = 0 \quad (2)$$

여기서  $n(r, t)$ 는 소결시간  $t$ 에서 반경이  $r$ 인 기공의 수,  $m$ 은 수축물립새에 의존하는 변수,  $k = A \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right) = \exp\left(k_0 - \frac{Q_p}{RT}\right)$ 는 온도에 의존하는 기공수축에 대한 속도상수,  $A$ 와  $k_0$ 은 상수,  $Q_p$ 는 치밀화에 대한 활성화에너지이다. 총기공체적은 다음과 같다.

$$V(t) = C \int_0^\infty n(r, t) r^3 dr \quad (3)$$

여기서  $C$ 는 기공의 형태인자이다. 기공의 루적분포함수는 다음과 같이 주어진다.

$$F_V = \frac{C}{V(0)} \int_r^\infty n(r', t) dr' \quad (4)$$

여기서  $V(0)$ 은 초기기공의 체적이다.

일정한 기공분포를 가진 소결체내부에서 소결시간  $t$  순간에 반경이  $r$  인 립자수밀도 함수를  $H(r, t)$  라고 하면 다음과 같은 편속방정식이 만족된다.

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ H(r, t) \frac{dr}{dt} \right] = 0 \quad (5)$$

한편 보편화된 립자성장물림새에서 립도변화속도  $\frac{dr}{dt}$  는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{C_G}{[1 - \rho(t)]^\alpha r^n} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (6)$$

여기서  $n$  과  $\alpha$  는 립자성장물림새에 의존하는 변수,  $r_c$  는 립자의 립계반경,  $\rho$  는 소결체의 밀도,  $C_G$  는 온도에 의존하는 상수이다. 즉

$$\rho(t) = \frac{1}{1 + \frac{V(t)}{V(0)} [1/\rho(0) - 1]}, \quad r_c = \frac{\int_0^\infty r^2 H(r, t) dr}{\int_0^\infty r H(r, t) dr}, \quad C_G = B \exp\left(-\frac{Q_G}{RT}\right) = \exp\left(C_{G0} - \frac{Q_G}{RT}\right).$$

여기서  $B$  와  $C_{G0}$  은 상수이며  $Q_G$  는 립자성장에 대한 활성화에너지이다.

식 (6)을 식 (5)에 넣으면 다음과 같은 방정식이 얻어진다.

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{H(r, t) C_G}{[1 - \rho(t)]^\alpha r^n} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \right\} = 0 \quad (7)$$

이 방정식에 들어있는 상대밀도  $\rho(t)$  를 통하여 소결체의 치밀화모형과 립자성장모형이 서로 결합된다.

방정식의 풀이를 구하기 위하여 우선 전체 소결시간을 매우 작은 시간구간  $\Delta t$  로 나누고 매 구간에서 분포함수의 모양은 일정하다고 가정한다. 그다음  $r_c(t_{i-1})$  을 리용하여  $H(r, t_i)$  를 수값풀이한다. 다음  $H(r, t_i)$  를 리용하여  $r_c(t_i)$  를 계산한다. 이런 방법으로  $t$  에서의 분포함수  $H(r, t)$  를 계산할수 있다. 또한  $H(r, t)$  를 리용하여 루적분포함수  $R(r, t)$  를 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$R(r, t) = \frac{\int_0^\infty H(r, t) dr}{\int_0^\infty H(r, t) dr} \quad (8)$$

치밀화와 립자성장모형에 리용된 재료변수  $m, k_0, Q_p, \alpha, n, C_{G0}, Q_G$  들은 주어진 소결체에 대한 각이한 온도에서의 립도분포에 대한 실험자료에 기초하여 결정한다.

## 2. 소결체의 미시구조조종특성

진공소결로모의조종체계를 세우고  $Al_2O_3$ 소결체의 고상소결실험자료[2]에 기초하여 미시구조조종특성을 해석하였다.

진공소결로모의조종체계는 크게 3개의 부분으로 구성하였다.(그림 1) 진공소결로모의조종체계는 장치의 조종특성을 그대로 반영하였으며 실시간조종을 할수 있도록 구성하였다.

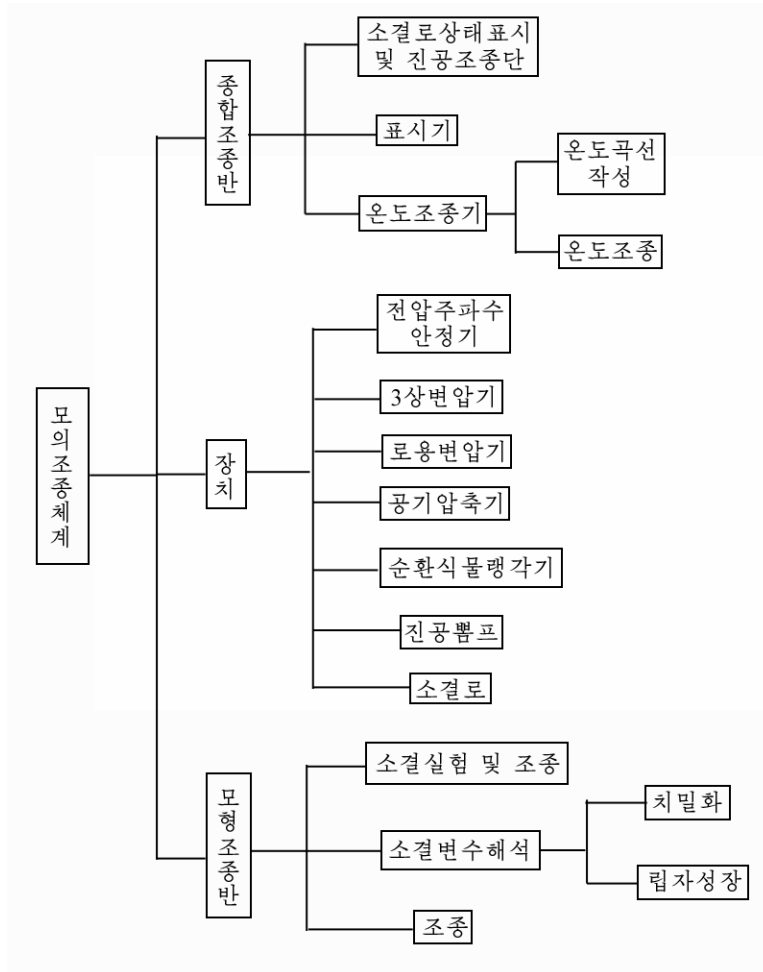


그림 1. 진공소결로모의조종체계

소결과정에 소결체의 미시구조변화특성을 해석하자면 치밀화와 립자성장에 대한 재료 변수를 결정하고 그것에 기초하여 소결조건에 따르는 미시구조변화특성을 밝혀야 한다.

소결과정에 대한 치밀화모형에 기초하여  $k_0=11$ ,  $m=4$ ,  $T=1500^{\circ}\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ , 성형밀도  $\rho(0)=0.6$ ,  $\rho \geq 0.9$ 의 조건에서 치밀화활성화에너지  $Q_p$ 를 결정하면  $Q_p=251.05\text{kJ/mol}$ ,  $\rho=0.95$ 이며 이때 소결전과 소결후의 기공의 크기분포는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 소결온도  $1500^{\circ}\text{C}$ 에서 1h동안 소결한 후에 소결체의 기공 개수는 크게 감소하고  $0.38\mu\text{m}$ 보다 작은 기공은 거의 없어지며 상대소결밀도는 0.95에 도달한다.

립자성장모형에 기초하여  $C_{G0}=30$ ,  $n=4$ ,  $\alpha=1$ ,  $Q_G=485\text{kJ/mol}$ ,  $T=1500^{\circ}\text{C}$ ,  $t=3\text{h}$ ,  $\rho(0)=0.6$ , 초기평균립도  $R_0=2.36\mu\text{m}$ 의 조건에서 소결전과 소결후  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 립도에 따르는 루적분포는 그림 3과 같다.

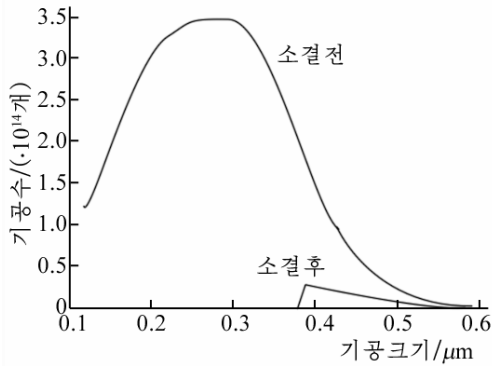


그림 2. 소결전과 소결후 기공의 크기분포

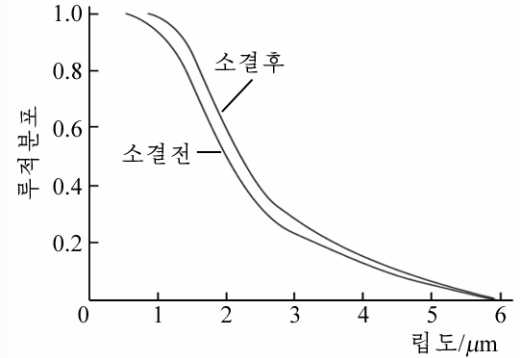


그림 3. 소결전과 소결후  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 립도에 따르는 누적분포

그림 3에서 보는바와 같이 1 500℃에서 3h동안 소결할 때 소결체의 상대밀도는 0.95 까지 치밀화되는것과 동시에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 립자는 평균립도 2.59 $\mu\text{m}$ 까지 성장하였다.

우에서 결정한 재료변수  $k_0=11$ ,  $m=4$ ,  $Q_p=251.05\text{kJ/mol}$ ,  $C_{G0}=30$ ,  $n=4$ ,  $\alpha=1$ ,  $Q_G=485\text{kJ/mol}$ ,  $\rho(0)=0.6$  에 기초하여 조종온도곡선에 따르는 소결특성을 결정하였다.(그림 4)

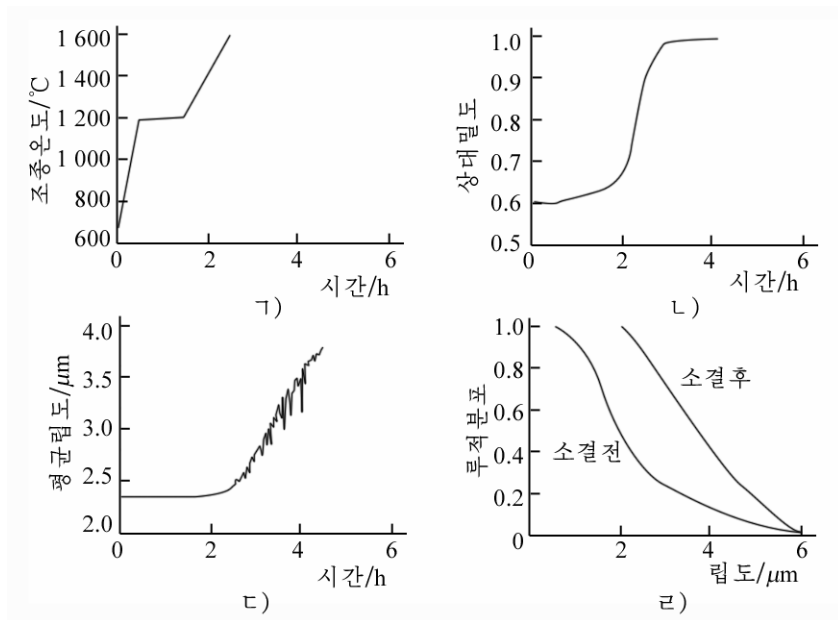


그림 4. 조종온도곡선에 따르는 소결특성

㉠)－㉡)는 소결시간에 따르는 조종온도, 상대밀도, 평균립도,

㉢)는 립도에 따르는 누적분포

그림 4에서 보는바와 같이 조종온도곡선이 주어지면 그로부터 소결시간에 따르는 상대밀도와 평균립도, 립도에 따르는 누적분포가 결정된다.

이와 같이 조종온도곡선에 따라 소결특성이 변하기때문에 조종온도곡선을 최적화하여 평균립도가 작고 고르로우면서도 치밀도가 높은 미시구조를 가진 소결체를 제조할수 있다.

## 맺 는 말

소결체의 미시구조를 최적화하기 위한 소결모형을 세우고 그것에 기초하여 고상소결 특성을 모의조종하였다. 이러한 모의조종결과를 리용하면 소결온도에 따르는 미시구조변화특성을 예측하여 조종온도곡선을 최적화할수 있다. 또한 재료변수들을 소결실험자료에 기초하여 각이한 소결물림새에 대하여 적합하게 설정하면 고상소결뿐아니라 액상소결과 복합소결체에도 이 소결모형을 적용할수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. R. Treleicz et al.; Phys. Rev., B 79, 9, 094112, 2009.
- [2] M. Subbanna et al.; Materials Chemistry and Physics, 67, 17, 2001.
- [3] M. Cologua et al.; J. Am. Ceram. Soc., 94, 2, 316, 2011.

주체108(2019)년 3월 5일 원고접수

## Simulated Control Properties of the Solid State Sintering Process by Sintering Model

*Jang Jae Sik, Choe Phyong Nam and Son Kyong Jun*

We described a sintering model for solid state sintering and disclosed the influences of parameters of solid state sintering process on the densification and grain growth by controlling the model in simulation mode.

Key words: sintering model, simulation control, densification, grain growth