

## hBN소결체의 미세구조에 주는 소결조건의 영향

전철민, 장재식

흑방질화붕소(hBN)소결체는 좋은 열충격성, 부식저항성, 고온에서의 안정성과 기계가공성으로 하여 최근 금속야금공업에서련속주강을 위한 차단고리, 쇠물노즐, 중간납비 등 여러 분야에 널리 쓰이고있다.[1-4] 흑방질화붕소소결체의 기계력학적 및 물리화학적성질은 재료의 구성립자의 크기와 모양, 소결체내부에서 기공의 량과 분포, 제2상립자의 성질과 분포 등 미세구조에 크게 관계된다.

소결체의 미세구조에 영향을 주는 기본인자는 초기분말의 특성(립도와 분포), 성형체의 밀도, 소결조건(가열방식과 속도, 소결온도와 시간)이다.

우리는 기공크기변화와 립자성장이 결합된 현상론적소결모형에 기초하여 흑방질화붕소소결체의 미세구조에 주는 소결조건인 가열방식의 영향을 밝혔다.

### 1. 미세구조조종을 위한 소결모형

일정한 기공분포를 가진 소결체내부에서 소결시간  $t$  순간에 반경이  $r$  인 립자수밀도함수를  $H(r, t)$  라고 하면 다음과 같은 련속방정식이 성립한다.

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ H(r, t) \frac{dr}{dt} \right] = 0 \quad (1)$$

립자크기변화속도  $\frac{dr}{dt}$  는 다음과 같다.[5]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{C_G}{[1 - \rho(t)]^\alpha r^n} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (2)$$

여기서  $n$  과  $\alpha$  는 모형파라메타이며  $r_c$  는  $t$  순간에 성형체내부에서 그 어떠한 성장도 일어나지 않는 립자의 립계반경이다. 립계반경은 분포함수를 리용하여 다음과 같이 쓸수 있다.

$$r_c = \frac{\int_0^\infty r^2 H(r, t) dr}{\int_0^\infty r H(r, t) dr} \quad (3)$$

$C_G$  는 온도에 의존하는 상수로서

$$C_G = B \exp \left( -\frac{Q_G}{RT} \right) = \exp \left( C_{G0} - \frac{Q_G}{RT} \right) \quad (4)$$

인데  $B$ ,  $C_{G0}$  은 비례상수,  $Q_G$  는 립자성장의 활성화에너지이며

$$G^2 - G_0^2 = C_G t \quad (5)$$

이다. 여기서  $G$ 는  $t$ 순간의 평균립자크기,  $G_0$ 은 초기순간의 평균립자크기이다.

식 (2)를 식 (1)에 넣으면 다음과 같은 방정식이 얻어진다.

$$\frac{\partial H(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{H(r, t) C_G}{[1 - \rho(t)]^\alpha r^n} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \right\} = 0 \quad (6)$$

이 방정식에 들어있는 상대밀도  $\rho(t)$ 는 립자성장에 대한 치밀화의 영향을 고려한것이다.

방정식의 풀이를 구하기 위하여 우선 전체 소결시간을 매우 작은 시간구간  $\Delta t$ 로 나누고 매 구간에서 분포함수의 모양은 일정하다고 가정한다. 그다음  $\Delta t$ 를 리용하여  $H(r, t_i)$ 를 수값풀이하고  $H(r, t_i)$ 를 리용하여  $r_c(t_i)$ 를 계산하는 방법으로 어떤 순간  $t$ 에서의 분포함수  $H(r, t)$ 를 계산한다.

루적크기분포함수  $R(r, t)$ 는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$R(r, t) = \frac{\int_0^r H(r, t) dr}{\int_0^\infty H(r, t) dr} \quad (7)$$

모형파라미터  $n, \alpha, C_G$ 는 각이한 온도에서 립자크기분포에 대한 실험자료에 기초하여 결정한다.

평균립자크기가  $0.15 \mu\text{m}$ 인 지르코니아분말에 대한 소결실험자료[6]로부터 계산하면

$$C_{G0} = 27.5, Q_G = 484 \text{ kJ/mol}, n = 2, \alpha = 1$$

이다. 이것은 우리의 모형이 실험자료와 잘 일치한다는것을 보여준다.

## 2. 룩방질화붕소소결체의 미세구조와 소결조건

룩방질화붕소소결체의 제조과정은 보통 일정한 높은 온도까지의 가열과정과 유지과정으로 되어있다.

룩방질화붕소사기재료제조는 고에네르기분쇄과정을 거친 수십nm정도의 립도를 가진 룩방질화붕소나노분말을 결합재료와 함께 성형하여 소결을 진행하는데 결합재료와의 호상작용이 진행되는 유지온도에 도달하는 순간에 립자의 크기가 보다 작고 그 분포가 균일할수록 소결체의 치밀화가 잘되고 력학적성질이 개선된다.

전통적인 소결체제조공정에서는 소결체의 온도를 일정한 가열속도로 선형증가시켜 유지온도에 도달한 다음 필요한 시간만큼 유지하는 방법을 택하였다.

이제 유지온도에 도달하는 서로 다른 두가지 가열방식(그림 1)을 설정하고 유지온도 (1 800°C)에 도달한 순간에 립자크기분포상태를 구하자.

소결시간에 따르는 온도조건을 수학적으로 표시하면 다음과 같다.

$$\textcircled{1} \quad T = 300 \times t \quad (0 \leq t \leq 6)$$

$$\textcircled{2} \quad T = \begin{cases} 540 \times t & (0 \leq t \leq 2.5) \\ 1350 & (2.5 < t \leq 5) \\ 1350 + 450 \times t & (5 < t \leq 6) \end{cases}$$

실험에 의하면 소결온도에 따르는 룡방질화붕소소결체의 상대밀도값은 그림 2와 같다.

각이한 온도에서 측정한 룡방질화붕소결정립자의 성장자료[7]를 리용하여 모형파라메터를 결정한다. 식 (4)와 (5)로부터

$$C_G = \frac{G^2 - G_0^2}{t} = \exp\left(C_{G0} - \frac{Q_G}{RT}\right), \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{G^2 - G_0^2}{t}\right) = C_{G0} - \frac{Q_G}{RT}. \quad (9)$$

$\ln C_G$ 와  $1/T$ 사이의 관계(그림 3)로부터 계산한 모형파라메터의 값은 다음과 같다.

$$C_{G0} = 54.39, \quad Q_G = 201.93 \text{ kJ/mol}$$

$n$ 과  $\alpha$ 는 지르코니아소결체에 대한 값을 그대로 리용하였다.

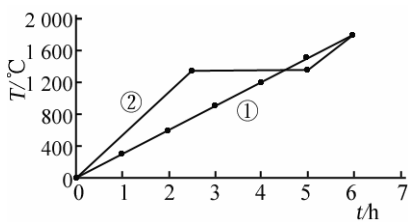


그림 1. 유지온도에 도달하는 두가지 가열방식

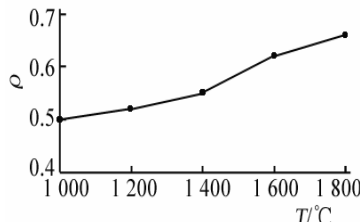


그림 2. 소결온도에 따르는 룡방질화붕소소결체의 상대밀도

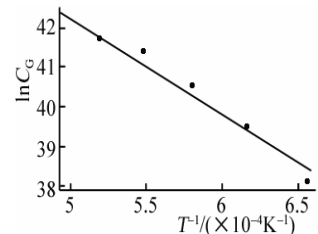


그림 3.  $\ln C_G$ 와  $1/T$ 사이의 관계

초기립자크기분포함수는 룡방질화붕소분말에 대한 SEM상으로부터 구하였으며 그 분포는 그림 4와 같다.

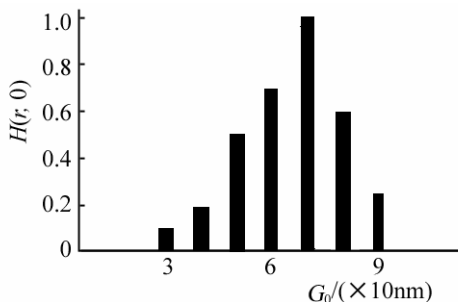


그림 4. 룡방질화붕소분말의 초기립자 크기분포

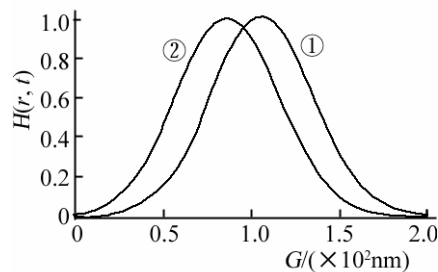


그림 5. 두가지 가열방식을 거쳐 1 800°C의 온도에 도달한 순간의 립자크기분포

우에서 결정한 모형파라메터와 초기립자크기분포함수를 리용하여 두가지 가열방식을 거쳐 1 800°C의 온도에 도달한 순간의 립자크기분포는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는데와 같이 가열과정 ②가 가열과정 ①에 비하여 유지온도에 도달하였을 때 구성립자들의 평균립자크기를 더 미세하게 할수 있는 우월한 소결조건이라는 것을 알수 있다.

## 맺 는 말

우리는 소결체의 미세구조조종을 위한 현상론적소결모형에 기초하여 소결조건이 립자의 성장에 주는 영향을 해석하였다. 지르코니아소결체와 룩방질화붕소소결체의 실험자료에 근거하여 현상론적소결모형파라미터들을 결정하고 2단계열방식으로 소결한 룩방질화붕소소결체가 보통가열방식으로 소결한 소결체보다 립자크기가 더 미세하다는것을 밝혔다.

## 참 고 문 헌

- [1] E. Martin et al.; Process Engineering, **84**, 12, 52, 2007.
- [2] O. Fukunaga; Journal of Physics: Condensed Matter, **14**, 10979, 2012.
- [3] A. R. Mohammad; Adv. Funct. Mater., **11**, 1, 2013.
- [4] Yuwen Gao et al.; Polym. Adv. Technol., **1**, 21, 2011.
- [5] M. N. Rahaman; Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, 540~615, 2005.
- [6] S. Sivakumar et al.; Ceramics International, **27**, 63, 2001.
- [7] M. Hubacek et al.; Thermochemica Acta, **282-283**, 359, 1996.

주체104(2015)년 12월 5일 원고접수

## **Effect of Sintering Condition on Microstructure of hBN Ceramic**

*Jon Chol Min, Jang Jae Sik*

The effect of sintering conditions on the growth of grain was investigated on the basis of phenomenological sintering model for controlling the microstructure of ceramic.

It was proved that the average size of grain in hBN ceramic sintered by two step heating regime is smaller than usual heating (one step heating) regime.

Key words: hBN ceramic, microstructure, sintering condition