

MgO-CaMgSiO₄계 액상소결중의 고립기공거동

송병무 · 김정주 · 김도연
서울대학교 무기재료공학과
(1985년 2월 28일 접수)

Behavior of Isolated Pores during Liquid Phase Sintering of MgO-CaMgSiO₄ System

Byung-Moo Song, Jeong-Joo Kim and Doh-Yeon Kim
Dept. of Inorganic Materials Eng., Seoul National University
(Received 28 Feb., 1985)

ABSTRACT

A theoretical model describing the behavior of isolated pores during liquid phase sintering was developed and the experimental results obtained by sintering the 80MgO-20CaMgSiO₄ specimens were given.

Most of isolated pores once formed in the interior of specimen were not eliminated because the pressure of trapped non-diffusable gas in the pore, like N₂, increases very rapidly with pore volume contraction. As sintering time increases, it was observed that the number of pores decreases whereas the average size of pore increases. This phenomenon was interpreted in terms of the MgO growth during sintering which results in the coalescence of isolated pores.

The increase of pore size resulting from pore coalescence was attributed to the main cause of the overfiring phenomena; the higher sintering temperature or a long time sintering leads to a decrease in density.

1. 서 론

재료가공의 한가지 방법인 액상소결 (liquid phase sintering)은 소결중 분말성형체의 일부를 액상으로 분해시킴으로써 소결체의 치밀화가 빠르게 일어나도록 하는 것이다. 이러한 액상소결에 의해 제조되는 것으로는 W계 중합금 (heavy alloy), W-Cu 계 전기집점재료 WC계 절삭공구 그리고 많은 요업제품을 들 수 있는데 여기에는 산화물을 주성분으로 하는 전통적인 요업체의 예도 Si₃N₄계와 같은 신 소재들도 포함된다.

이러한 액상소결의 현상과 기구에 대하여는 Lenel¹⁾ 등이 처음으로 체계적인 설명을 시도한 후 Kingery²⁾가 이를 수정하여 이론을 제시했는데 이는 two-particle model을 가정하여 모세관 현에 기초를 두고 소결현상을 설명한 것이다. 이러한 모델정립은 현상을 단순화시키고 따라서 이론적 접근을 가능케 하였으나 실제

소결체내의 액상분포와 무질서한 입자크기 등을 고려할 때 two-particle model로서 전체현상을 이해하기에는 문제점이 많은 것으로 판단되었다.

이에 따라 최근 Kwon & Yoon³⁾은 액상소결의 새로운 모델을 제시하였는데 이들은 액상의 거동에 초점을 맞추어 시편건체를 관찰함으로써 액상소결과정을 액상응집, 액상재균일분포, 그리고 고립기공소멸의 3단계로 나누어 설명하였다.

위의 모델에서 첫번째와 두번째 단계는 실제적으로 매우 빠른 시간안에 일어나며 따라서 액상소결과정의 대부분은 세번째 단계로 풀이하는 것이 타당한 것으로 고려된다. 이 과정에 대해 Park⁴⁾등은 소결체내의 액상이 모세관을 통해 연결되어 있을 경우 액상이 유동하여 기공이 소멸되기 위해서는 액상내에 압력차가 형성되어야 하는 것에 기초를 두어 이를 이론적으로 해석하였다.

하지만 이들은 고립기공내에 존재하는 기체의 영향을 고려하지 않았으므로 요입체와 같이 공기중에서 소결을 행하여 기공내에 원자크기가 큰 기체가 자리잡고 있을 경우에 이들의 이론을 그대로 적용시키는 것은 무리가 있다.

따라서 본 연구에서는 model 계로서 $MgO-CaMgSiO_4$ 계를 택하여 공기중에서 소결을 행할때 소결 시간에 따른 고립 기공의 거동 및 이에 미치는 온도의 영향등을 검토 하였다. 이와 같은 $MgO-CaMgSiO_4$ 계는 일반적으로 MgO 를 주로하는 열기성 내화물의 생산에 CaO 와 SiO_2 가 항상 개제되므로 실제와 가까우며 또한 비교적 저온에서 액상이 생성되므로 실험하기에 적합한 것으로 고려된다.

2. 이론적 고찰

소결체내의 액상이 모세관을 통하여 서로 연결되어 있을 경우 고립기공은 액상이 흘러들어와 소멸되는 것으로 밝혀져 있는데 Fig. 1은 이러한 과정을 나타내는 그림이며, 이의 해석은 다음과 같다⁵⁾.

Fig. 1에서 (a)는 소결중 고립기공이 형성된 초기단계인데 기공내부의 압력 (P_{PORE})과 시편외부의 압력 (P_{EX})이 같다면 고립기공 주위의 액상곡률 반경은 시편 표면부의 그것과 같을 것이다. (a)에서 (b)단계로의 이행은 소결체 전체에 걸친 입자변형과 입자성장애 의해서 이루어지지만 여기서는 모델의 단순화를 위해 후자만 고려한 것이다. 이때 액상량이 일정하다면 입

성장에 따라 표면부의 액상곡률 반경이 비례하여 증가하게 되며 이는 기공주위의 액상에서도 마찬가지로 효과를 나타내게 된다.

또한 액상압력 (P_L)과 액상곡률 (ρ) 그리고 P_{PORE} 사이에는 액상 기상간의 계면에너지 (γ_{LV})를 포함한 아래의 관계가

$$P_L = P_{PORE} - 2\gamma_{LV}/\rho \quad (1)$$

만족되므로 입성장이 일어남에 따라 즉 ρ 의 증가에 따라 P_{PORE} 가 일정하게 유지될 경우 P_L 은 증가하는 것을 알 수 있다.

이러한 ρ 의 계속적인 증가로 인해 기공주위의 액상이 서로 맞닿은 경우를 (c)에 나타내었는데 바로 전 단계인 (b)와 비교하면 기공부의 ρ 에는 갑작스런 감소가 있음을 알 수 있다. 그런데 시편 표면부에서는 이와같은 변화가 일어나지 않으므로 양단의 액상곡률 반경이 서로 다르기 되고 이에 따른 액상압력차가 유발되어 액상은 기공쪽으로 흘러들어 갈 수 있는 구동력을 얻을 수 있다.

그러나 여기에서의 중요한 가성인 $P_{PORE} = \text{constant}$ 는 요입체와 같이 일반적으로 공기중에서 소결됨으로써 기공내에 응축확산이 힘든 기체가 자리잡고 있어 P_{PORE} 가 기공의 크기 감소에 따라 상대적으로 커질때는 그 의미를 잃게 된다.

이런 경우에도 Fig. 1의 (a)와 같이 고립기공이 형성된 직후에는 $P_{PORE} = P_{EX}$ 일것이며 (c)까지의 변화는 기공의 실제크기를 고려할 때 그 부피변화는 미미하므

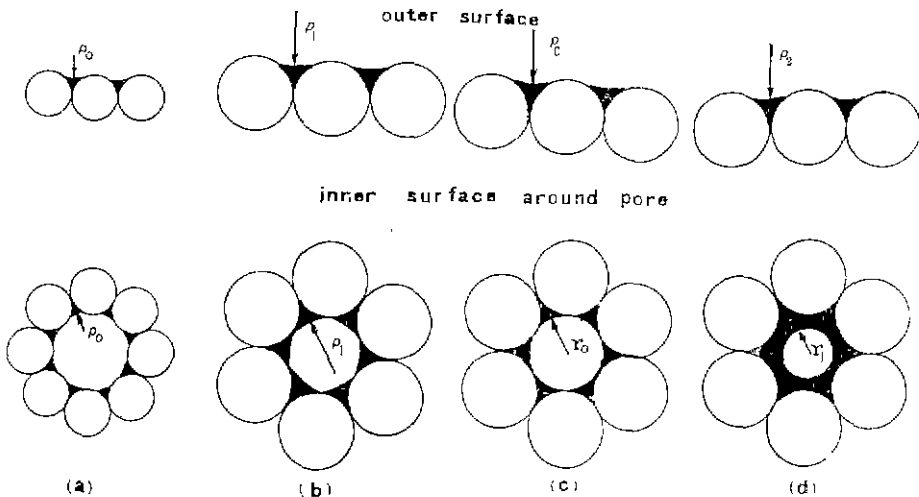


Fig. 1. Schematic illustration showing the change of liquid menisci due to grain growth and the closure of isolated pores by liquid flow⁵⁾.

로 P_{Pore} 는 일정한 것으로 간주할 수 있다. 하지만 (c)에서부터의 소멸 과정은 P_{Pore} 가 기공의 크기감소에 따라 증가하게 되어 어느 한계를 갖게 되며 액상압력의 더욱 큰 증가없이 소멸과정이 진행되지 않을 것이다.

(c)상태에서의 기공반경을 r_0 라하고 액상압력증가로 기공이 r 로 작아졌다고 하면 이때의 기공내부압력 $P(r)$ 은 이상 기체로 가정할 경우 다음과 같은 관계식을 만족시킨다.

$$P_{\text{EX}} \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r_0^3 = P(r) \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \quad (2)$$

따라서 기공이 r 로 줄어들기 위해 필요한 액상압력은 다음식으로 표시된다.

$$P_L = P(r) - \frac{2\gamma_{LV}}{r} = P_{\text{EX}} \left(\frac{r_0}{r}\right)^3 - \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad (3)$$

이상의 것을 종합하여 기공주변에서 일어나는 액상폭립변화의 역수 ($1/\rho$ 또는 $1/r$)와 액상압력과의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1의 (a)에서 (b)상태로의 변화시에 기공의 실제 크기 변화는 무시할 수 있으므로 이때는 이들 사이에 (1)식과 같이 $P_L = P_{\text{EX}} - 2\gamma_{LV}/\rho$ 의 관계가 성립되어 직선의 형태를 갖게 된다. Fig. 1의 (a), (b), (c) 그리고 (d)의 상태는 Fig. 2에 각각 A, B, C 그리고 D로 표시하였다.

임계액상압력 ($P_L(c)$)에 도달하게 되면 액상면은 기공내부에서 서로 만나게 되어, 액상의 압력은 일정한 채로 기공의 크기만 r_0 로 감소하게 되어 점 C까지 변화하게 된다. 점 C 이후의 기공의 크기감소도 앞에서 설명한 바와 같이 액상압력의 변화없이 한계점인 점 D까지 이르게 되나 이 이후의 크기감소는 다시 액상압력의 증가에 따라 이루어지며 (3)식을 따라 이동하게 된다. 즉 액상압력의 증가에 따른 기공의 크기는 선 C-D-E를 따르게 된다고 할 수 있다.

여기에서 알 수 있는 바와 같이 기공내에 액상을 통해 용해확산되지 않는 가스가 채워져 있다면 한계점인 점 D에 도달한 이후에는 기공의 크기가 조금 줄어드는데도 상당한 크기의 액상압력 증가가 요구될 뿐 아니라 기공이 소멸되기 위해 요구되는 액상압력은 무한대의 값이 되므로 이것은 실제적으로 기공소멸이 불가능한 것을 의미한다. 그러나 $P_{\text{Pore}} = P_{\text{EX}} = \text{constant}$ 가 만족되는 조건에서는 선 C-D-F를 따르게 되므로 일정한 수준의 액상압력에서 기공은 완전히 소멸될 수 있다.

이제 위의 식들을 이용하여 기공의 저동에 미치는 여러 인자의 영향을 살펴보기로 하자. 식 (1)에서 P_L

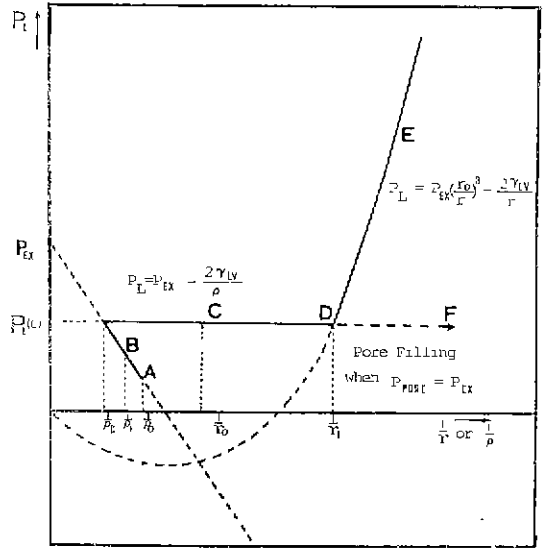


Fig. 2. Change of liquid menisci (pore radius) with liquid pressure. A-B-C-D-E line represents the expected behavior if a gas is trapped in the pore.

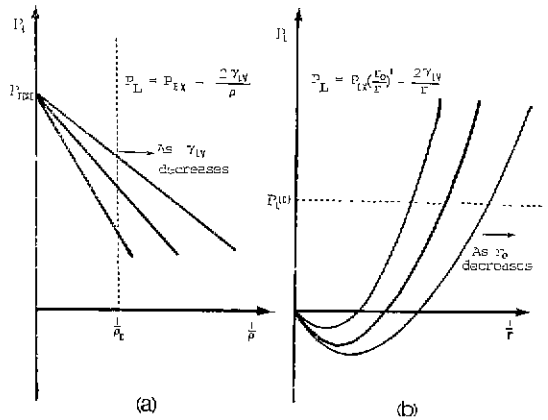


Fig. 3. Variation of liquid pressure with liquid menisci (pore radius) as (a) liquid-vapor interfacial energy (γ_{LV}) and (b) initial pore size (r_0) change.

과 $1/\rho$ 와의 관계를 도식한 직선의 기울기는 $-2\gamma_{LV}$ 로 주어지므로 액상과 기상의 계면에너지 γ_{LV} 값이 감소함에 따라 Fig. 3의 (a)와 같이 변화하게 된다. 이러한 변화는 기공의 소멸을 위한 임계 액상 meniscus 인 ρ_c 에 이르기까지 요구되는 액상압력이 증가하는 것을 의미하므로 다른 모든 조건이 동일할 경우 γ_{LV} 의 값

소는 기공의 소멸에 나쁜 영향을 미친다고 할 수 있다.

γ_{LV} 값은 온도증가에 따라 감소하는 것으로 알려져 있으므로 결국 고온소결은 바람직하지 못하다고 할 수 있었으나 실제로 온도에 따른 γ_{LV} 의 변화는 일반적으로 상당히 작기 때문에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각되며 오히려 액상의 조성에 따라 크게 변화될 것으로 추측된다. 즉 액상의 조성을 변화시켜 wetting behavior의 변화없이 γ_{LV} 의 증가를 가져올 수 있다면 기공의 소멸에 도움이 된다고 할 수 있다.

이러한 γ_{LV} 값의 변화는 식(3)에도 영향을 주겠으나 여기에서는 r_0 값이 무엇보다도 중요한 의미를 갖게 된다. Fig. 3의 (b)에서 보는 바와 같이 r_0 가 감소할수록 곡선의 폭은 급격히 넓어지게 되므로 동일한 액상 압력의 경우 r_0 가 작을수록 작은 r 값을 갖게 된다. 일반적으로 r_0 는 소결온도에서 액상화되는 분말의 초기 입자크기와 밀접한 관계가 있으므로 입도가 더 미세한 분말을 사용하는 것이 기공의 크기를 작게 하는데 필요한 방법이라고 생각된다.

또한 쉽게 예상할 수 있는 바와 같이 P_{EX} 가 작을수록 기공의 크기는 작아지며 이는 식(1)과 식(2)를 볼 때 잘 나타나고 있다. 따라서 진공소결을 행하는 경우 기공을 작게 할 수 있으리라 생각한다.

3. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료는 시약급의 $MgCO_3$, $CaCO_3$ 그리고 SiO_2 분말이었다. MgO 는 $MgCO_3$ 를 $1200^\circ C$ 에서 1h 하소하여 제조하였으며 $CaMgSiO_4$ 는 위의 세 가지 분말을 1:1:1의 몰비로 V-mixer에서 혼합한 후 Buist⁶⁾등이 했던 바와 같이 $1400^\circ C$ 에서 2h 가열하여 만들었다.

얻어진 분말들을 무게비로 80MgO-20CaMgSiO₄가 되게 칭량한 후 이를 다시 알루미늄 ball-mill 속에서 methanol과 함께 1h 혼합하였다. 혼합이 끝난 분말은 진조기에서 methanol을 증반시키고 원통형으로 성형되었는데 이때 성형압은 1ton/cm²였다.

성형체는 백금판위에서 $1550^\circ C$ 로 소결하였으며 $4^\circ C/min$ 의 속도로 승온 시키고 같은 속도로 냉각시켰다. 소결 시간을 1h, 2h, 4h, 8h 그리고 16h로 하였으며 이렇게 얻어진 각각의 시편에 대해 밀도 측정을 하였고 미세 조직을 관찰하였다. 또한 소결 온도의 영향을 조사하기 위하여 $1650^\circ C$ 에서도 각 시간 별로 소결하였다.

소결시편의 연마에는 SiC 연삭지를 사용하였으며 최

종적으로 $0.05\mu m$ Al_2O_3 분말로 연마한 후 현미경조직 사진을 얻었다. 이로부터 기공의 평균크기 그리고 시편내 단위부피당의 기공갯수를 Schwartz-Saltykov의 방법⁷⁾에 따라 구하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 4는 $1550^\circ C$ 에서 1시간 그리고 16시간 소결하여 얻은 시편의 현미경 조직으로서 사진상에서 희고 둥글게 나타나는 것은 MgO 입자이며 검고 둥근것은 기공이고 CaMgSiO₄는 기지상(matrix)으로 존재하고 있다.

크기분포를 갖는 입자들이 액상기지상에 분산되어 있을 경우 용해도의 차이에 의해 작은 입자들은 소멸하고 큰 입자들은 성장하는 이른바 Ostwald ripening이 일어나게 되고 이에 따라 입자의 수는 감소하고 평균크기는 증가하게 된다. 이러한 현상은 Fig. 4의 MgO 입자를 관찰하면 쉽게 알 수 있다.

또한 기공의 거동을 살펴보면 Fig. 4의 (a)에서 보여지는 바와 같이 1시간 소결을 행하였을 경우 이미 고립 기공이 형성되어 있음을 관찰할 수 있는데 이러한 고립기공도 소결시간이 길어짐에 따라 그 수가 감소하고 크기가 커지는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에는 이처럼 $1550^\circ C$ 에서의 소결시간에 따른 기공의 평균크기와 기공갯수의 변화를 나타내었다. 기공의 평균직경은 1시간 소결했을 경우 약 $7.8\mu m$ 에서 16시간 소결했을 경우 약 $23.5\mu m$ 로 커졌으며, 단위부피(cm³)당 기공의 갯수는 55.8×10^6 개에서 4.9×10^6

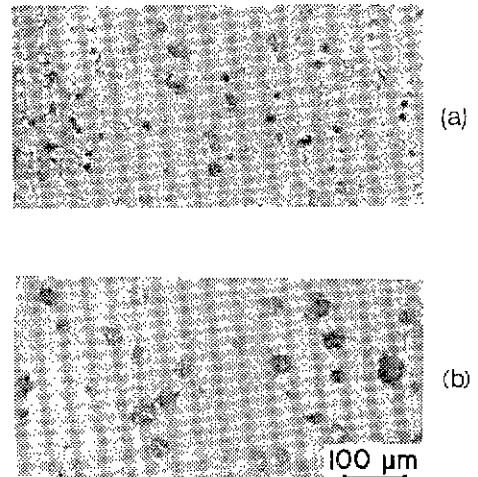


Fig. 4. The microstructures of 80 MgO-20 CaMgSiO₄ specimens sintered at $1550^\circ C$ for (a) 1h (b) 16h.

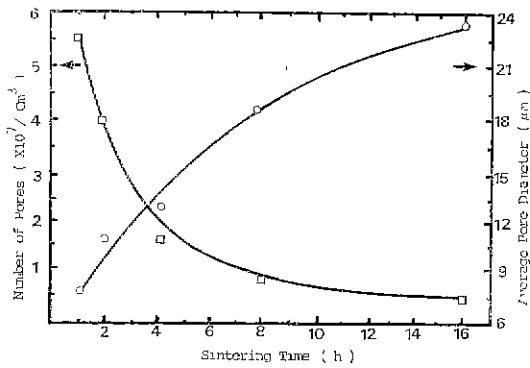


Fig. 5. The effect of sintering time on the number of pores and its average size in the 80MgO-20 CaMgSiO₄ specimens sintered at 1550°C.

개로 감소하였다.

이와같은 고립기공의 성장에 대해서도 Kuczynski⁸⁾와 Watanabe⁹⁾등은 기공내부의 기체압력차에 근거를 둔 Ostwald ripening 이론을 적용하여 설명한 바 있다. 즉 작은 기공과 큰 기공내부의 기체압력차에 따라 기체는 큰 기공쪽으로 확산되고 따라서 기공의 성장이 일어난다고 제안하였다.

그러나 본 실험에서는 공기중에서의 소결로 인해 CaMgSiO₄와 같은 산화물 matrix에 대해 확산이 거의 불가능한 것으로 알려진¹⁰⁾ 질소가스가 고립기공을 대부분 채우고 있을 것이므로 위와 같은 확산에 근거를 둔 기공의 성장기구는 실험결과를 설명할 수 없다.

따라서 이러한 기공의 성장은 기공끼리의 직접적인 합체(coalescence)에 의한 것으로 고려되는데 Fig. 6은 이를 도식적으로 나타낸 그림이다. 즉 소결시간에 따라 MgO 입자의 Ostwald ripening에 기인하여 작은입자가 소멸하는 경우 그 주변에 있던 둘 또는 셋 이상의 기공이 합쳐지게 되고 그에따라 기공의 성장과 갯수감가 일어나는 것으로 믿어진다.

이러한 고립기공의 합체는 시편내의 기공률 증가 즉 상대 밀도의 저하를 초래하게 되는데 이는 다음과 같이 단순한 경우를 고찰함으로써 예측할 수 있다. 즉 기공내부의 압력이 P₁, 부피가 V₁인 동일한 기공 둘이 합쳐져서 압력 P₂, 부피 V₂인 큰 기공을 형성했을 때 합체 전후의 액상압력은 동일하므로 (1)식에 따라 P₂<P₁이 될 것이다. 따라서 온도가 일정할 경우 이상기체법칙으로부터 2P₁V₁=P₂V₂의 식을 만족시켜야 되므로 V₂>2V₁되어 기공률은 증가하게 된다¹¹⁾.

Fig. 7에는 1550°C에서의 소결 시간에 따른 시편의 밀도 변화를 나타내었는데 1시간 소결했을 경우

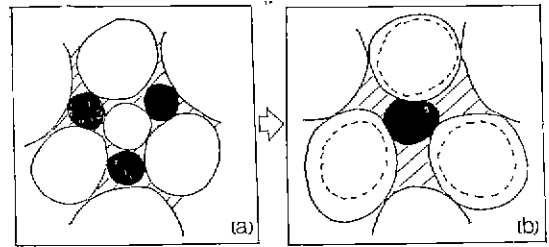


Fig. 6. Schematic illustration of pore coalescence due to Ostwald ripening of periclase grains.

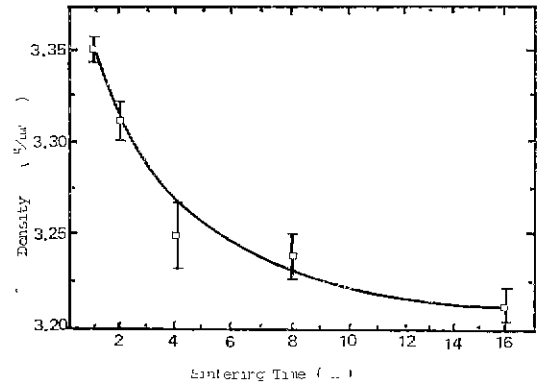


Fig. 7. The effect of sintering time on the density of the 80MgO-20 CaMgSiO₄ specimens sintered at 1550°C.

3.35에서 16시간 소결했을 때에는 3.23으로 감소하였다. 이와 같은 밀도의 감소는 앞서 설명한 바와 같이 소결시간이 길어질에 따라 MgO의 입자성장에 수반하여 고립 기공들의 합체가 일어나기 때문이다. 즉 기공은 서로 합쳐져서 그 갯수의 감소는 가져오지만 전체 기공이 시편내에서 차지하는 부피는 점점 증가하므로 시편의 밀도는 감소하게 되는 것으로 생각된다.

또한 소결온도의 영향을 살펴보기 위해 Fig. 8에는 같은 조성의 시편을 1650°C에서 소결했을 때 소결시간에 따른 시편의 밀도변화를 나타내었는데 1시간 소결하면 3.30이었고 16시간 소결할 경우는 3.17로 소결시간이 길어 질수록 밀도 저하 현상은 동일하게 일어나고 있었다. 그런데 Fig. 7에 나타난 1550°C에서의 실험결과와 비교해보면 전체적으로 소결온도가 높아짐에 따라 소결 밀도가 훨씬 낮아졌음을 알 수 있었다.

이와 같은 현상은 입자 성장이 빠른 고온에서 소결함으로써 기공 합체가 가속되고 이에 따른 밀도 저하가 야기된 것으로 생각할 수 있는데 이를 이용하여 통상 과소결(overfiring)이라 불리는 현상을 설명할 수

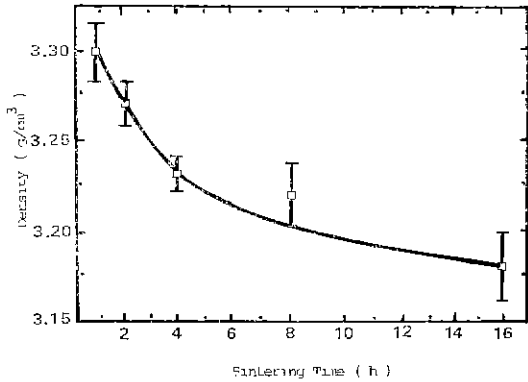


Fig. 8. The effect of sintering time on the density of the 80MgO-20CaMgSiO₄ specimens sintered at 1650°C.

있을 것으로 믿어진다.

본 실험에서 얻어진 결과로 부피 액상 소결 요업체의 완전치밀화를 위해서는 고립 기공 내부에 확산불가능한 기체가 자리잡지 않도록 소결 분위기의 조절이 필히 요구되는 것을 알 수 있다. 또한 산화물계를 공기중에서 소결하는 경우에는 고립기공 형성 이전 단계 까지의 치밀화가 매우 중요하며 일단 액상에 의해 고립기공이 형성된 후에는 되도록 소결 시간을 짧게하는 것이 바람직한 것으로 믿어진다. 아울러 고상입자의 성장을 억제하는 것이 기공의 함체도 느리게 해주는 것이므로 가급적 소결 온도를 낮추거나 입자 성장의 억제를 유발하는 첨가제를 사용하는 것도 기공률을 저하시키는데 도움이 될 것이다.

5. 결 론

고온 재료로 광범위하게 쓰이는 마그네시아(MgO)를 택하여 이를 CaMgSiO₄와 혼합한 후 공기중에서 액상 소결하여 소결시간에 따른 고립 기공의 거동을 분석하였고 그 거동에 미치는 소결온도의 영향등을 이론적으로 고찰하였다.

이 경우 장시간 소결을 행하여도 기공은 소멸되지 않고 남아있었는데 이는 기공내의 기체가 액상을 통해 용해확산되지 않으므로 기공의 소멸에 요구되는 액상 압력이 대단히 커지게 되기 때문이다. 소결시간의 증가에 따라 기공의 수는 감소하고 그 평균 크기는 커지는 것을 관찰하였는데 이것은 주로 마그네시아 입자의 성장에 따라 작은 입자가 소멸될 때 그 주변에 있던 기공이 합쳐져서 일어나는 것으로 생각된다. 이제 시

편전체의 기공률이 증가함으로써 시편의 밀도가 감소하는 것은 고립기공의 크기증가에 따른 기공내의 압력 감소에 기인하는 것으로 설명되었다.

또한 소결온도가 높아짐에 따라 시편의 밀도저하 현상은 심해졌는데 이같은 사실도 마그네시아 입자의 성장 속도가 빨라짐에 따라 기공의 함체가 증대되기 때문이라고 믿어진다.

추기

본 논문은 한국과학재단의 지원에 의하여 얻어진 연구결과의 일부로서 재단에 감사드린다.

Reference

- 1) G. R. Terwilliger & F. F. Lange, "Hot-Pressing Behavior of Si₃N₄", *J. Am. Cer. Soc.*, **57**(1), 25-29 (1974)
- 2) F. V. Lenel, "Sintering in the Presence of a Liquid Phase", *Trans. AIME*, **176**, 878-905(1948)
- 3) W. D. Kingery, "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory", *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 301-306(1959)
- 4) O. J. Kwon & D. N. Yoon, "The Liquid Phase Sintering of W-Ni", *Mat. Sci. Res.* vol. 13, 203-218, Ed. by G. C. Kuczynski, Plenum Press, N. Y. (1980)
- 5) H. H. Park, M. S. Thesis. KAIST (1982)
- 6) D. S. Buist et al., "The Kinetics of Grain Growth in Two Phase (Solid-Liquid) System". *Trans. Brit. Cer. Soc.*, **64**, 173-209 (1965)
- 7) E. E. Underwood, *Quantitative Stereology*, 119-123, Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts (1970)
- 8) G. C. Kuczynski, "Pore Shrinkage and Ostwald ripening", *Mat. Sci. Res.* vol. 6, 217-224, Ed. by G. C. Kuczynski, Plenum Press, N. Y., (1973)
- 9) Y. Masuda & R. Watanabe, "Ostwald ripening Process in the Sintering of Metal Powders", *Mat. Sci. Res.* vol. 13, 3-21, Ed. by G. C. Kuczynski, Plenum Press, N. Y., (1980)
- 10) K. H. Hardtl, "Gas Isostatic Hot Pressing without Molds", *Cer. Buell.*, **54**, 201 (1975)
- 11) R. L. Coble, "Sintering Alumina: Effect of Atmospheres", *J. Am. Cer. Soc.*, **45**(3), 123-127, (1962)