

고상소결중의 수축률 변화에 미치는 입계에너지의 영향

윤한호·김도연
서울대학교 무기재료공학과
(1985년 9월 2일 접수)

Effect of Grain Boundary Energy on the Shrinkage Rate of Solid State Sintering

Han-Ho Yoon and Doh-Yeon Kim
Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul National University
(Received 2 Sept., 1985)

ABSTRACT

The shrinkage rate of solid state sintering has been theoretically derived by combining the rate equation of material transport and the net free energy change resulting from the decrease of solid-vapor interface and the increase of grain boundary during sintering.

For a sintering model, an idealized situation of the spherical particles with BCC packing was taken as the initial condition and the shrinkage was assumed to occur by forming the flat circular grain boundaries on each particle.

The plotted shrinkage rates as a function of grain boundary to surface energy ratio (γ_g/γ_s) have shown that the relative density increases linearly at the initial stage of sintering, but the shrinkage rate is decreased upon further sintering due to a decrease in driving force for densification.

It has been also shown that the densification is critically affected by the γ_g/γ_s ratio. In order to get the complete densification, the ratio should be less than $\sqrt{3}$. Any additives or atmospheric condition causing the decrease of γ_g/γ_s ratio will enhance sintering.

1. 서론

고상소결과정중의 수축에 대한 이론적인 해석은 많은 경우 Two Particle Model을 이용하여 이들의 접촉부에 생성되는 Neck와 입자표면간의 Vacancy 농도차를 상정(想定)하고 이로 인한 확산을 그 근거로 삼고 있다¹⁻⁴⁾. 이때 소결의 구동력으로는 Neck형성에 따른 표면에너지의 감소만이 고려되었으나 실제로는 소결이 진행됨에 따라 입계(粒界)가 형성되고 또 확장되므로 이러한 입계에너지의 증가도 수축과정에 영향을 미칠 것이다. 따라서 입계에너지를 고려하지 않고 유도된 많은 수축속도식은 입계의 형성이 미미한 소결초기에는 비교적 실험결과와 잘 일치하지만 입계가 많아지는 소

결중기와 후기단계에서의 수축을 설명하는에는 부적합하게 된다^{5,6)}.

이에 따라 본 논문에서는 소결의 진행에 수반하여 각기 감소 및 증가되는 표면에너지와 입계에너지를 동시에 고려하면서 고상소결중의 수축을 검토하였다. 이때 소결모델로는 BCC로 공간충진한 등일크기의 구형입자들이 14면체(Kelvin's Tetrakaidecahedron)로 빈형되며 치밀화되는 과정을 택하였는데 그 결과 소결이 진행됨에 따라 수축속도는 점차 감소하는 것으로 나타나 실제의 많은 실험결과들과 잘 부합되었다. 또한 수축과정을 입계에너지와 표면에너지의 비, 즉 γ_g/γ_s 에 따라 나타냄으로써 고상소결의 치밀화에 미치는 입계에너지의 영향을 고려하였다.

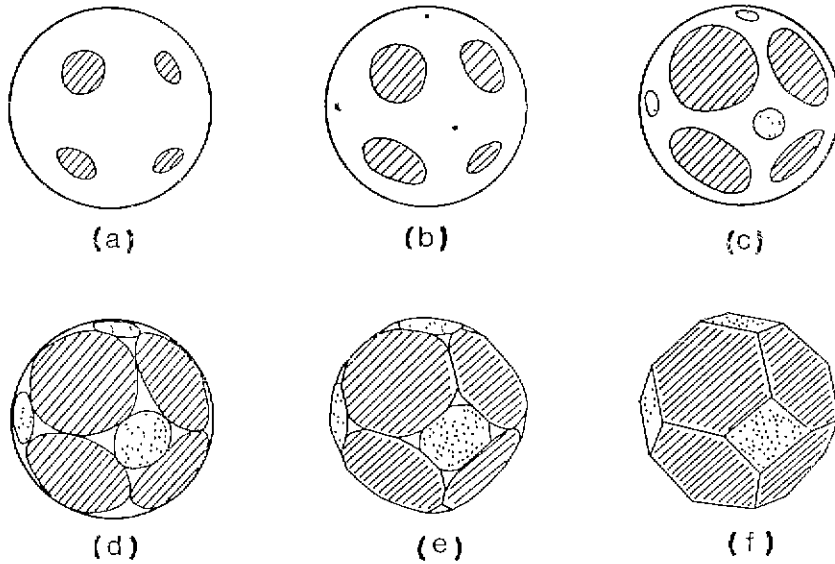


Fig. 1. Schematic representation illustrating the changes of a BCC packed spherical particle during sintering.

2. 모 델

동일한 크기의 구형입자가 BCC로 공간충진되어 있는 상태를 초기조건으로 하고 소결이 진행됨에 따라 자구의 접촉부에서 원형입체가 형성되면서 전체적으로 균일한 수축이 일어나는 시칠과 과정을 모델로 하였다. 이것은 입자들의 모든 표면에너지가 isotropic 한 상태를 고려한 것이며 이외에 완전치밀화가 이루어질 때까지 개개입자의 부피도 변화하지 않는 것으로 가정하였다.

Fig. 1은 이러한 치밀화 과정을 나타낸 것으로 초기의 각 입자는 이웃하는 8개의 입자와 접하면서 (a)와 같이 꼭지점 방향으로 원형체만이 형성되면서 변형될 것이다. 수축이 더욱 진행되면 (b)와 같이 변형방향에서 새로운 접촉이 일어나게 되어 전체적으로 (c)에 나타난 것처럼 14개의 원형체만이 형성되고 최종적으로는 14면체를 이루면서 완전치밀화에 이르게 된다.

따라서 입자의 기하학적 형상에 따라 소결의 전 과정은 (a)와 같이 8개의 계면을 형성하는 1 단계(The First Stage), (c)와 같이 14개의 계면을 형성하는 2 단계(The Second Stage) 그리고 (e)와 같이 계면들이 서로 만나 모서리를 형성하는 3 단계(The Third Stage)로 구분할 수 있으며 각 단계 사이에는 (b)와 (d)같은 임계상태(Critical Stage)가 존재하게 된다²⁾. 이러한 변화과정에서 충전률 즉 소결체의 상대밀도 변화는 BCC 충전의 초기상태에서 68.02%, 제 1 임계상태에서 93.

95%, 제 2 임계상태에서 99.45% 그리고 14면체가 이루어진 최종상태에서 이론밀도에 도달하게 된다.

소결진행중의 어느 시점에서 한개의 입자가 갖는 총 에너지는 표면과 계면을 모두 고려하여

$$E = A_s \gamma_s + A_g \cdot \gamma_g / 2 \tag{1}$$

로 표시할 수 있는데 여기에서 A_s 와 A_g 는 각각 입자가 갖는 기상-고상간의 표면면적과 입체의 면적을 의미한다. 아울러 두번째 항의 입체에너지는 서로 접촉하고 있는 두 입자에 의한 양분(兩分)을 고려한 것이다.

위의 에너지 값과 최초의 구형입자가 보유하고 있던 표면에너지의 비율 ϕ 라고 하면

$$\phi = E / 4\pi r_0^2 \gamma_s \tag{2}$$

로 표시하는데 여기서 r_0 는 초기 구형입자의 반경이다. ϕ 값중 최소치를 ϕ_{min} 이라하면 어느 시점에서의 소결 구동력은

$$\Delta\phi = \phi - \phi_{min} \tag{3}$$

에 비례하는 것으로 생각할 수 있다³⁾. ϕ_{min} 은 이에 이르면 소결의 진행이 정지되는 상태이며 이는 γ_g 와 γ_s 의 상대적 크기에 따라 결정되므로 결국 평형 이면각(Equilibrium Dihedral Angle, ϕ)에 의해 달라지게 된다.

아울러 Fig. 2에 나타난 그림에서부터 구가 PQ의 입체를 형성했을때 구에서 잘린 부분(Spherical Cap)의 부피 및 표면적은 다음과 같이 표시됨을 알 수 있다.

$$V_c = \pi \cdot 3 \cdot (r-x)^2(2r+x)$$

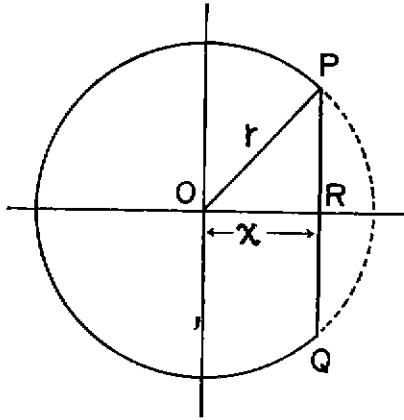


Fig. 2. Two dimensional section through a deformed spherical particle.

$$S_1 = 2\pi r(r-x) \quad (4)$$

이제 각 단계별로 선수축률($\Delta L/L$)과 ϕ 를 유도하면 우선 Fig. 1의 (a)와 같이 구형입자들이 서로 접하여 8개의 원형계면을 형성하는 1 단계에서는 입자중심으로부터 원형입자까지의 거리를 x_1 이라 할때 r 과 r_0 는 체적이 일정하다는 조건으로부터 다음의 관계를 가지게 된다.

$$4/3 \cdot \pi r_0^3 = 4/3 \cdot \pi r^3 - 8\pi/3 \cdot (r-x_1)^2(2r+x_1) \quad (5)$$

이의 양변을 $4/3 \cdot \pi r^3$ 으로 나누고 $X = x_1/r$ 로 두면 잊 식은 다시

$$(r_0/r)^3 = 1 - 2(1-X)^2(2+X) \quad (6)$$

로 되며 또한 1 단계의 수축률은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\begin{aligned} (\Delta L/L_0)_1 &= \frac{r_0 - x_1}{r_0} \\ &= 1 - \left[\frac{X}{\{1 - 2(1-X)^2(2+X)\}^{1/3}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

그리고 1 단계에서의 ϕ 에 해당하는 ϕ_1 은 식(2)로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉

$$\phi_1 = \frac{\{1 - 4(1-X) + 2(1-X^2)\alpha\}}{\{1 - 2(1-X)^2(2+X)\}^{2/3}} \quad (8)$$

여기에서 α 는 $r_g/2r_s$ 이며 위의 여러 식들은 1 단계의 범위인 $\sqrt{3}/2 \leq X \leq 1$ 에서 성립하는 것이다.

2 단계는 Fig. 1의 (c)와 같이 면접반향에서 입자들이 서로 접하여 새로이 6개의 계면을 형성하는 단계로 입자중심으로부터 이 새로운 계면까지의 거리를 x_2 라 하면 이때의 r 과 r_0 사이에는 아래의 관계가 있다.

$$\begin{aligned} 4/3 \cdot \pi r_0^3 &= 4/3 \cdot \pi r^3 - 8 \cdot \pi/3 \cdot (r-x_1)^2(2r+x_1) \\ &\quad - 6\pi/3 \cdot (r-x_2)^2(2r+x_2) \end{aligned} \quad (9)$$

또한 $x_2 = 2/\sqrt{3} \cdot x_1$ 이므로 이를 이용하여 1 단계에서와 같은 양상으로 정리하면

$$\begin{aligned} (r_0/r)^3 &= 1 - 2(1-X)^2(2+X) \\ &\quad - 3/2 \cdot (1 - \frac{2}{\sqrt{3}}X)^2(2 + \frac{2}{\sqrt{3}}X) \end{aligned} \quad (10)$$

따라서 2 단계에서의 수축률은

$$\begin{aligned} (\Delta L/L_0)_2 &= \frac{r_0 - x_1}{r_0} = 1 - \left[\frac{X}{\{1 - 2(1-X)^2(2+X) \right.} \\ &\quad \left. + X - 3/2 \cdot (1 - 2/\sqrt{3} \cdot X)^2(2 + 2/\sqrt{3} \cdot X)\}^{1/3}} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

로 표시될 수 있으며 또한 2 단계에서의 ϕ 를 ϕ_2 로 하면 이는 아래의 같다.

$$\begin{aligned} \phi_2 &= \frac{1 - 4(1-X) + 2(1-X^2)\alpha - 3(1 - 2/\sqrt{3} \cdot X)}{\{1 - 2(1-X)^2(2+X) - 3/2 \cdot (1 - 2/\sqrt{3} \cdot X)^2\}^2} \\ &\quad + \frac{3/2 \cdot (1 + 4/3 X^2)\alpha}{(2 + 2/\sqrt{3} \cdot X)^{2/3}} \end{aligned} \quad (12)$$

식 (9), (10), (11) 그리고 (12)는 모두 2 단계에서만 성립되는 것으로서 즉 $\sqrt{2}/\sqrt{3} \leq X \leq \sqrt{3}/2$ 인 범위에서만 의미를 갖게 된다.

마지막으로 3 단계에서는 Fig. 1의 (e)와 같이 계면이 서로 만나 모서리를 형성하는데 계면의 기하학적 형상이 복잡하여 r_0 와 r 의 관계를 알기 어렵다. 그리고 제 2 임계상태에서 거의 완전치밀화인 99.45%의 상대 밀도에 이르게 되므로 이때의 수축과정은 여기서 고려하지 않았다.

소결에 의한 수축은 본질의 이동을 의미하는 것이며 이러한 물질이동이 확산에 의해 야기될 경우 어떤 시점에서의 물질이동 속도는 한 입자에 대해 다음과 같이 표시할 수 있다⁸⁾.

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= D_r \cdot \left(\frac{a_r}{\lambda_x} \right) \\ &\quad \cdot \left[\exp \left\{ \left(\frac{4\pi r_0^2 \gamma_s \cdot \Delta \phi}{RT} \right) \left(\frac{3V}{4\pi r_0^3} \right) \right\} - 1 \right] \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 D_r , a_r 그리고 λ_x 는 해당 시점에서의 유효확산계수, 유효확산단면적 그리고 유효확산거리를 각각 의미하는데 소결 전체과정에 걸쳐 변화하지 않는 상수들로 가정하여도 큰 오차는 유발되지 않을 것으로 믿어진다. 또한 V 는 소결물질의 몰 부피를 나타낸다. 위의 식은 다시 Taylor 정리를 이용하면 소결은도범위에서

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= D_r \cdot \left(\frac{a_r}{\lambda_x} \right) \left(\frac{4\pi r_0^2 \gamma_s \cdot \Delta \phi}{RT} \right) \left(\frac{3V}{4\pi r_0^3} \right) \\ &= D_r \cdot \left(\frac{a_r}{\lambda_r} \right) \left(\frac{3\gamma_s \cdot V \cdot \Delta \phi}{RT r_0} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

로 나타낼 수 있다.

이와 같은 물질이동 속도식을 각 단계에서 이동되는

물질의 부피와 연관시키면 수축률 변화를 유도할 수 있는데 우선 1단계에 대하여 고려하던 다음과 같다. 즉 1 단계에서 이동되는 부피의 변화량은

$$dv = 8\pi(r^2 - x_1^2)dx_1 \quad (15)$$

이므로 1 단계에서의 시간에 따른 수축률 변화는

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_1 = -\frac{d}{dx} \left(1 - \frac{x_1}{r_0} \right) = D_1 \cdot \left(\frac{a_r}{\lambda_r} \right) \left(\frac{3\gamma_s \cdot V}{8\pi R T r_0^4} \right) \left(\frac{r_0^2}{r^2 - x_1^2} \right) \Delta\phi_1 \quad (16)$$

으로 나타낸다. 여기서 앞의 상수항들을

$$B = D_1 \left(\frac{a_r}{\lambda_r} \right) \left(\frac{3\gamma_s V}{8\pi R T r_0^4} \right) \quad (17)$$

으로 치환하고 이를 다시 정리하면

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_1 = B \cdot \left[\frac{\{1 - 2(1 - X)^2(2 + X)\}^{2/3}}{(1 - X^2)} \right] \Delta\phi_1 \quad (18)$$

이 된다. 1 단계에서의 ϕ_{min} 은 ϕ_1 에 관한 식 (8)을 X 에 관해 미분해서 얻을 수 있는데 즉 $(\partial\phi_1/\partial X) = 0$ 인 조건을 찾으려면 $X = \alpha$ 됨을 알 수 있다.

따라서 1 단계에서의 소결 구동력 $\Delta\phi_1$ 은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta\phi_1 = \phi_1 - \phi_1(r = \alpha) \quad (20)$$

그리고 이것은 X 가 1 단계의 범위에서만 성립하므로 $\sqrt{3}/2 \leq \alpha = r_g/2r_s \leq 1$ 사이에서만 의미를 갖는다. 즉 r_g/r_s 의 값이 $\sqrt{3}$ 보다 클 경우에는 1 단계의 진행중에 최소에너지 조건이 만족됨으로써 그 이상의 치밀화는 불가능한 것을 알 수 있다.

r_g/r_s 값이 $\sqrt{3}$ 보다 작은 경우에는 2 단계로의 치밀화 진행이 가능하고 따라서 완전치밀화가 이루어진다고 생각하면 14번째의 ϕ 값을 ϕ_{min} 으로 간주할 수 있다.

따라서 이때의 $\Delta\phi_1$ 은

$$\Delta\phi_1 = \phi_1 - 1.099\alpha \quad (21)$$

위의 (20), (21)식에서 보는 바와 같이 구동력은 X 의 함수이므로 주어진 α 값에 대하여 (18)식을 수치적분 하던 1 단계에서의 시간에 따른 수축률을 구할 수 있다.

다음으로 2 단계의 경우에는 부피변화가 아래와 같이 주어지게 된다. 즉

$$dv = \{3\pi(r^2 - x_1^2) + 6\pi(r^3 - x_1^3)\} dx_1 \quad (22)$$

이에 따라 2 단계에서의 시간에 따른 수축률 변화는

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_2 = B \cdot \Delta\phi_2 \left[\frac{\{1 - 2(1 - X)^2(2 + X) - 3/2 \cdot (1 - 2/\sqrt{3} \cdot X)\}^{2/3}}{(1 - X^2) + 3/4 \cdot (1 - 4/3 \cdot X^2)} \right] \quad (23)$$

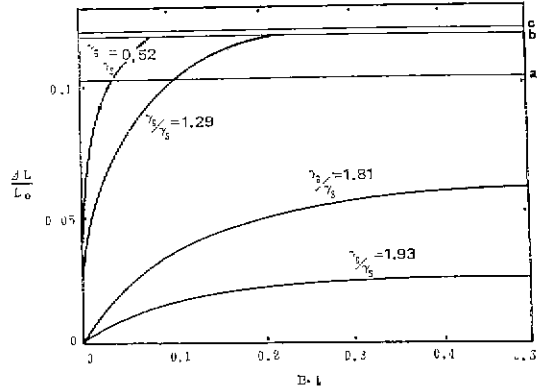


Fig. 3. Linear shrinkage during solid state sintering as a function of grain boundary to surface energy ratio.

으로 나타낸다. 또한 2 단계에서의 소결 구동력도 ϕ_2 에 관한 식 (12)를 미분하여 $(\partial\phi_2/\partial X) = 0$ 인 조건을 찾으므로써 구할 수 있다. 그런데 이때에는 일반해를 얻을 수 없게되며 α 에 수치를 대입하여 X 를 구해보아도 $\alpha = \sqrt{3}/2$ 일때 $X < \sqrt{2}/\sqrt{3}$ 로 2 단계에서는 해가 존재치 않음을 알 수 있다. 따라서 완전치밀화상태인 14번째의 ϕ 값을 ϕ_{min} 으로하면 구동력은 (21)식과 같이

$$\Delta\phi_2 = \phi_2 - 1.099\alpha \quad (24)$$

주어진다. 여기서도 역시 β 를 상수로하여 (23)식을 수치적분하던 여러가지 r_g/r_s 값에 대하여 2 단계에서의 수축률과 시간과의 관계를 plot 할 수 있는데 큰 연구에서는 소형 Computer(Apple-II)를 이용하여 이를 행하였다.

3. 결과 및 고찰

이상의 방법에 의하여 유도된 고상소결중의 수축률과 소결시간과의 관계를 여러가지 r_g/r_s 값에 대하여 Fig. 3에 나타내었다. 이들 표면 및 입체에너지 값과 평행이면각(ϕ) 사이에는 다음의 관계를 가지므로

$$r_g = 2r_s \cos(\phi/2) \quad (26)$$

r_g/r_s 의 비가 커질수록 평행이면각은 작아지게 된다.

이 그림에서 $\Delta L/L_0$ 축에 표시된 a는 제 1 입체상태에서의 수축률인 $\Delta L/L_0 = 0.1021$ 을 표시하며 b는 제 2 입체상태에서의 $\Delta L/L_0 = 0.1189$ 를 그리고 C는 완전치밀화되었을 때의 $\Delta L/L_0 = 0.1205$ 를 각각 나타낸다. 그림에 나타난 소결시간과 수축률의 관계는 실제의 많은 실험결과들과 같이 소결이 진행됨에 따라 수축속도가 감소하는 것을 잘 보여주고 있는데 이는 앞서 언

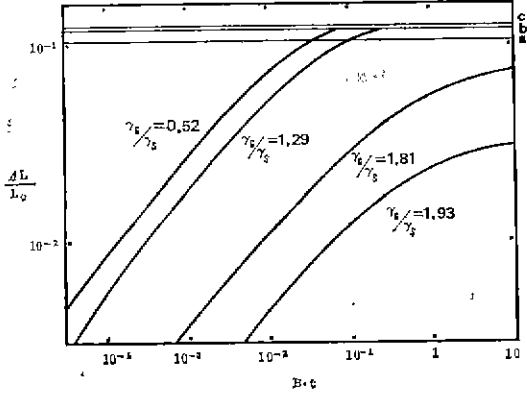


Fig. 4. Log-log plot of shrinkage during sintering as a function of grain boundary to surface energy ratio.

급한 내로 치밀화에 수반되는 입체확장에 거인한 입체 에너지의 증가로 소결구동력이 점차 감소하기 때문이다.

아울러 γ_g/γ_s 값이 작을수록 치밀화가 빠르게 일어나는 것도 위와같은 맥락에서 당연한 결과라고 할 수 있다. 즉 γ_g 의 상대적인 값이 작을수록 치밀화의 구동력은 소결후기까지 존재하게 되므로 빠른 치밀화를 얻을 수 있는 것이다. 이는 소결이 잘 일어나지 않는 SiC에 Boron과 Carbon을 비량첨가함으로써 γ_g/γ_s 의 비를 낮추었을때 완전치밀화까지의 소결이 가능하였다는 연구 결과와²⁰ 잘 일치하는 것이다.

γ_g/γ_s 의 값이 $\sqrt{3}$ 이상인 경우에는 즉 평행이면각이 60° 보다 작을 경우에는 소결시간을 아무리 길게하여도 어느 한계이상의 치밀화는 불가능한 것을 Fig. 3으로부터 알 수 있다. 예를 들어 $\gamma_g/\gamma_s=1.93$ 인 경우 이때의 평행이면각은 $\phi=30^\circ$ 로서 수축은 이러한 평행이면각이 이루어질 때까지만 계속되어 1단계의 진행중에 치밀화가 중단되기 때문이다. $\gamma_g/\gamma_s=1.81$ 즉 $\phi=50^\circ$ 인 경우에도 그림에서 보는 바와 같이 어느 한계 이상의 치밀화는 불가능하게 된다.

Fig. 4는 앞서의 수축률과 시간관계를 log-log scale 상에 plot한 것으로 수축초기에는 전체적으로 거의 직선적인 관계를 나타내며 시간이 정과함에 따라 기울기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이로부터 초기의 수축 속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다. 즉

$$\Delta L/L_0 \propto t^n \quad (27)$$

Fig. 4로부터 n 값을 구해보면 $\gamma_g/\gamma_s=0.518$ 인 경우에 $n=0.485$ 이며 $\gamma_g/\gamma_s=1.93$ 일때 $n=0.450$ 으로서 전체적으로 $0.45 \sim 0.49$ 의 값을 갖는데 이는 중태의 Two

Particle Model에서 수축이 체적확산을 통해 일어나는 경우의 수축속도식에 해당하는 $n=0.4 \sim 0.5$ ^{1,23}와 잘 일치한다. 즉 수축초기에 입체에너지의 영향이 미미한 상태에서는 서로 같은 결과를 보이고 있다.

이상과 같은 이론적 결과를 유도하는데 이용한 14면체 모델은 최근에 Inomata²³가 수축률을 계산하는데 이용한 12면체 모델보다 더욱 합리적일 것으로 고려된다. 즉 FCC로 공간충진된 구형입자들이 12면체로 치밀화된다고 가정하는 경우 이때에는 최종치밀화 단계에서 4개의 입자가 만나는 꼭지점의에도 6개의 입자가 만나는 꼭지점이 존재하며 또한 12면체 자체의 단위부피당 표면에너지도 14면체의 그것보다 크기 때문이다. 아울러 이 경우에는 수축말기의 복잡한 기하학적 형상으로 인해 이론밀도의 96.4%까지 이르는 과정에 대해서만 유도할 수 있으므로 완전치밀화를 설명하기에도 14면체보다 부적합하게 된다.

그러나 이러한 소결과정의 모델에는 실제 분말성형체의 소결과는 여러가지 상이(相異)점이 있는데 이를 살펴보면 다음과 같다.

우선 동일한 구형입자가 규칙적인 충전상태로부터 균일한 수축이 일어나는 것으로 가정한 모델은 실제분말의 불규칙한 형태, 입자크기의 분포 그리고 개면에너지의 이방성(異方性)등을 모두 무시한 것이므로 실제의 실험결과를 적확(的確)하게 기술하기에는 당연히 부적당하게 된다. 아울러 모델에서는 소결이 진행되는 동안 입자의 체적이 변화하지 않는 것으로 가정하였으나 실제의 소결중에는 입성장이 일어나고 또 이러한 입성장이 치밀화에도 영향을 미치므로 실제와 더욱 부합하는 이론적해설을 위하여는 입성장이 결혀 고려되어야 할 것이다.

다음으로 수축속도식에 포함되는 D_s, a_s 및 λ_r 를 소결과정중 변화하지 않는 것으로 가정하여 상수로 취급하였으나 이것들도 실제로는 치밀화에 기인한 입자들의 기하학적 형태변화와 확산기구의 변화등에 의해 소결중 변할 수 있을 것으로 고려된다. 그리고 본 논문에서 고려한 BCC 공간충진으로부터의 치밀화과정에서는 Fig. 1의 (d)에 나타난 제 2입계상태까지 기공이 서로 연결되어 결국 거의 완전치밀화될 때까지 개기공(Open Pore) 상태가 존재하게 되는데 이것도 실제 소결에서 92~94% 정도의 이론밀도에 도달하던 대부분의 기공이 폐기공(Closed Pore)화 되는 사실과 큰차이를 나타낸다 할 수 있다.

끝으로 본 모델이 갖고 있는 드하나의 문제점은 ϕ_{min} 의 설정에 있다. γ_g/γ_s 의 비가 클 경우에는 최적 에너지

지 상태가 14면체를 형성해 가는 도중에 존재하므로 ϕ_{\min} 을 그 때의 평형이면각에 대응하는 조건으로 쉽게 구할 수 있다. 그러나 γ_g/γ_s 의 비가 작을 경우에는 14면체까지 수축이 진행되어서 완전치밀화에 도달하여도 평형이면각에는 이르지 못하는 모순이 있다. 즉 이러한 경우에는 완전 평형상태가 아니고 단지 전체에너지가 공간적으로 최저인 상태이므로 이때의 ϕ_{\min} 설정은 앞으로 좀 더 검토되어야 할 것이다.

4. 결 론

크기가 균일한 구형입자들의 BCC 공간충진을 초기 상태로 하여 이들이 입계를 형성하면서 치밀화되는 과정을 고상소결의 모델로 하여 γ_g/γ_s 비에 따른 수축률과 시간과의 관계를 유도하였다. 이때에 소결이 진행됨에 따라 수축속도가 감소하는 일반적인 소결현상을 잘 설명할 수 있었는데 이는 치밀화에 따른 입계에너지의 증가로 소결 구동력이 감소하기 때문이다.

아울러 γ_g/γ_s 값이 작을수록 즉 평형이면각이 클수록 치밀화가 빠른 시간내에 일어나게 됨을 보였고 따라서 γ_g/γ_s 의 비를 낮추어 주는 첨가물이나 소결분위기는 소결효과를 증진시킬 것으로 믿어진다.

참 고 문 헌

1. W. D. KINGERY & M. BERG, "Study on the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self Diffusion",

- J. Appl. Phys.*, **26**(10), 1205~12(1955).
2. G. C. KUCZYNSKY, "Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles", *Met. Trans.*, **185**, 169~78(1949).
3. R. L. COBLE, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models", *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 787~792(1961).
4. J. G. R. ROCKLAND, "The Determination of the Mechanism of Sintering", *Acta. Met.*, **15**, 277~86(1967)
5. J. A. PASK & C. E. HOGE, "Thermodynamic Aspects of Solid State Sintering", *Mat. Sci. Res.*, vol. 10. Ed. by G. C. KUCZYNSKY, Plenum Press, 229~38(1975).
6. B. WONG & J. A. PASK, "Models for Kinetics of Solid State Sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, **62**, 138~41(1979).
7. A. K. KAKAR & A. C. D. CHAKLADER, "Densification Theory of Hot-Pressing", *J. Appl. Phys.*, **38**(8), 3323~30(1967).
8. Y. INOMATA, "Free Energy Theory of the Initial Sintering of Solids", *Yokyo-Kyokaishi*, **90**(9), 528~31(1982)
9. S. PROCHAZKA, "Sintering of Silicon Carbide", *Mat. Sci. Res.*, vol. 9, Ed. by A. R. COOPER & A. H. HEUER, Plenum Press, 421~31(1975).