

콜로이드/계면변수가 Zirconia 의 치밀화와 기공제거에 미치는 영향

장현명·한규호·이기강*·정한남**

포항공과대학 재료·금속공학과

*경기대학교 공과대학 재료공학과

**산업과학기술연구소 에너지 연구부

(1989년 12월 4일 접수)

Effects of the Colloid/Interface Variables on Densification and Pore Elimination of Zirconia

Hyun M. Jang, Kyu H. Han, Ki G. Lee* and Han N. Cheong**

Dept. of Materials Science and Metallurgy, Pohang Institute of Science and Technology(POSTECH)

*Dept. of Materials Engineering, Kyonggi University

**Dept. of Energy Research, Institute of Industrial Science and Technology(RIST)

(Received December 4, 1989)

요 약

ZrO₂의 소결특성을 기공의 미세구조와 기공 제거 속도의 관점에서 분석하였다. 콜로이드 서스펜션으로 부터 제조한 ZrO₂ 성형체의 기공은 intradomain, interdomain 및 interagglomerate pores 의 3가지 형으로 분류될 수 있었다. 1600°C에서 ZrO₂시료의 소결결과, 임계치(~3μm)이상의 큰 기공은 제거하기가 매우 어렵다는 것을 보여 주었으며, 이것을 콜로이드 서스펜션의 안정도비가 임계치 이하의 낮은 조건에서 형성된 interagglomerate pore 의 관점에서 해석하였다. 소결속도에 관한 새로운 이론식을 유도하여 이것을 기지대(제1세대) 기공 및 응집입자간(제2세대)기공을 공유하는 다결정성 ZrO₂체의 소결문제에 적용하여 설명하였다.

ABSTRACT

The sintering characteristics of ZrO₂ were analyzed in terms of pore microstructure and kinetics of pore elimination. The pore structure of the ZrO₂ sample prepared from colloid suspension was characterized by three distinct types of pores ; intradomain, interdomain, and interagglomerate pores. Sintering data at 1600°C showed that pores larger than a certain critical size(~3μm) were difficult to remove, and this was analyzed in terms of the interagglomerate pore formed from the suspension under the condition of low kinetic stability, that is, the stability ratio smaller than its critical value. A theoretical equation for densification rate was derived and was applied to the densification rate of the ZrO₂ polycrystalline body containing both the matrix(the 1st-generation)pores and the interagglomerate (the 2nd-generation)pores under the condition of slow grain growth.

1. 서 론

요업재료의 미세구조에 대한 연구는 최근 10여년에 걸

쳐 매우 빠르게 진보되어 왔다. 미세구조 해석의 진보는 소결중에 일어나는 입자성장과 치밀화의 복잡한 연관 관계에 관한 이해에 많은 도움을 주고 있다¹⁾. 예를 들어 소

결의 중기와 마지막단계에서 기공분포와 기공의 이동은 치밀화와 입자성장의 이론으로 잘 설명할 수가 있다²⁾. 그러나 불규칙한 입자형태를 지닌 응집입자들의 소결거동과 기공의 관계는 이론적인 해석과 상당한 차이를 보이고 있다.

Fine ceramics의 원료는 대부분 매우 미세하여 submicron의 입도를 가진다. 이러한 미세한 분말은 공정(건조, 하소 등)중에 쉽게 응집이 일어나 불균일한 크기, 형태와 분역구조를 가지게 된다. 응집입자(agglomerate)는 Onoda³⁾에 의해 기본입자들의 내부에 서로 연결된 기공들을 갖는 작은 입자들의 집합체라고 정의 하였다. 이 작은 입자 덩어리는 기본 입자들의 소결이나 하소 등에 의하여 grain boundary나 solid bridge에 의하여 결합되어 있으며, 이러한 경우를 hard agglomerates라고 하였다. 이러한 hard agglomerates를 피하기 위하여서는 원료제조 공정과 성형체 제조공정에서의 제어가 필요하다. 입자성장이 크게 일어나지 않은 소결단계에서의 입도분포는 출발원료의 입도분포와 크게 상이하지 않으므로 출발원료의 입도 분포가 좁고, 크기가 작을수록 소결에 유리하기 때문이다^{2,4,5)}. 최근에 콜로이드/계면 과학을 이용하여 균일한 미세구조를 가지는 성형체를 합성하는 연구가 진행되고 있으며 이를 "Densely Packed Uniform Colloid Process"라고 부르고 있다⁶⁾. 이러한 방법으로 합성된 소결체는 기공의 크기가 극소화되고, 균일한 크기의 기공을 가질뿐만 아니라 입자의 크기분포도 균일한 미세구조를 나타내고 있다.

前報⁷⁾에서는 콜로이드/계면 화학적 변수가 성형체의 미세구조와 소결특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석하여 임계 안정도비가 성형체 내에서의 응집입자 형성을 최소화하고, 불균일 응집체의 형성을 극소화하는 데 매우 중요한 변수임을 밝혔다. 이에 이어서 본보에서는 임계 안정도비와 소결속도상수와의 관계 및 소멸될 수 있는 기공의 임계 크기에 관하여 관찰하고 이를 분석하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구의 실험과정은 前報⁷⁾의 개략도에 나타낸 바와 같이 단계별로 수행하였으며, 세부 사항은 다음과 같다.

2.1. 사용원료

본 실험에서 사용한 원료는 기본 입자 단위의 크기가 50-100nm 인 ZrO₂(일본 고순도 화학제품 : 1% HfO₂ 함유)이며, Laser 광산란을 이용한 입도분석(Granulometer

850 ; Alcatel Co.) 결과 평균 입도는 0.9 μ m(90nm)이며, 0.1-5 μ m의 입도분포를 갖고 있었다.

2.2. 성형체 제조 및 기공특성 조사

본 실험에서는 원심분리기를 이용하여 분산계의 원심력 침전을 유도함으로써 성형체를 제조하였다. 시험관에 2.5g의 ZrO₂분말과 20cc의 증류수를 넣고 초음파 탐침으로 5분 동안 강력하게 분산시킨 후 12시간 동안 숙성하였다. 숙성이 끝난 분산체를 아세트산과 암모니아수를 적정량 가하여 pH를 조절한 후 재분산시키고 2000rpm에서 40분 동안 원심분리함으로써 성형체(wet cake)를 제조하였다. 이렇게 얻어진 성형체를 건조용오븐을 이용하여 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 48시간 동안 건조하였다. 건조된 성형체의 기공특성(기공의 크기 및 분포도)을 분석하기 위해서 mercury porosimeter(Macropores 120, Porosimeter 2000 ; Carlo Erba Inc.)를 사용하였으며 이 결과로부터 성형체의 밀도도 계산하였다.

2.3 소결 및 미세구조 특성조사

시편의 소결은 상자로 안에서 행하였다. 각 pH의 조건에서 제조된 시편의 소결거동을 관찰하기 위하여 온도와 시간을 변화시켜 가면서 소결을 행하였으며 승온속도는 5 $^{\circ}$ C/min, 냉각속도는 1 $^{\circ}$ C/min으로 하였다.

소결체의 부피비중은 KSL 3114시험법에 준하여 측정하였으며 각 조건에서 4개의 시편에 대하여 측정하여 평균값을 취하였다. 이렇게 측정된 시료밀도의 신뢰도를 점검하기 위해 몇개의 시료는 mercury porosimeter를 이용하여 밀도를 재조사 하였는데 보통 mercury porosimeter의 결과가 1%정도 더 높은 상대밀도의 결과를 주었다. 소결체의 결정립 크기와 기공의 거동을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Model Number S-570 ; Hitachi)을 사용하였다. 이를 위하여 소결시편을 diamond saw로 절단한 다음 resin으로 mounting하고 600, 800, 1200 grid SiC 연마지에 순서대로 연마한 후에 1.0 μ m의 diamond paste를 사용하여 최종 연마하였다. 연마가 끝난 시편은 thermal etching 후 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 콜로이드/계면변수가 Zirconia의 소결특성에 미치는 영향

지르코니아의 소결특성은 다른 요업재료와 마찬가지로

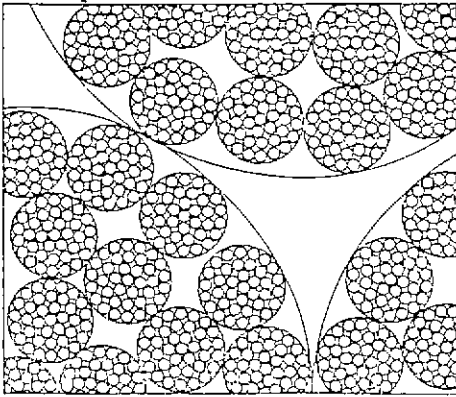


Fig.1. Multiple generations of agglomerates, having fractal structure(from Ref.8).

성형체의 미세구조와 밀접한 관계를 가지고 있다. 응집되고 불균일한 미세구조를 갖는 성형체를 소결하면 인성이 낮고, 소결밀도도 떨어지게 된다. 前報⁷⁾에서 지르코니아 콜로이드 서스펜션에서의 미립자들의 동역학적 안정도가

성형체의 밀도, 미세구조 및 소결특성에 미치는 영향에 대하여 체계적으로 분석한 결과 포텐셜에너지 장벽이 25-30 KT 이상인 조건에서 임계 안정도비가 1.9이상일때 고밀도의 균일한 미세구조를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 성형체의 밀도를 좌우하는 가장 중요한 미세구조의 변수가 최대 빈도 기공반경이며, 성형체에 밀도는 최대빈도 기공반경에 반비례한다는 것을 알았다. 따라서 지르코니아의 성형체에 존재하는 기공들의 크기를 제어하는 것이 중요하며, 또한 성형체의 기본입자와 응집에 의하여 생성되는 기공들의 크기분포를 분석하는 것이 매우 중요하다.

Onoda⁸⁾는 fractal 구조에서 응집에 의하여 생성되는 기공의 크기에 대한 도식을 Fig.1과 같이 나타내었다. Fig.1에서 기공들은 기본 입자들 사이에 생성되는 기공과, 기본 입자들의 분역간에 존재하는 기공, 또 응집단위에서 존재하는 기공들을 세가지로 분류할 수 있으며, 이와같은 도식은 Sacks⁹⁾도 제안한 바 있다. 본 실험에서도 기공들이 소결특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 원심분리

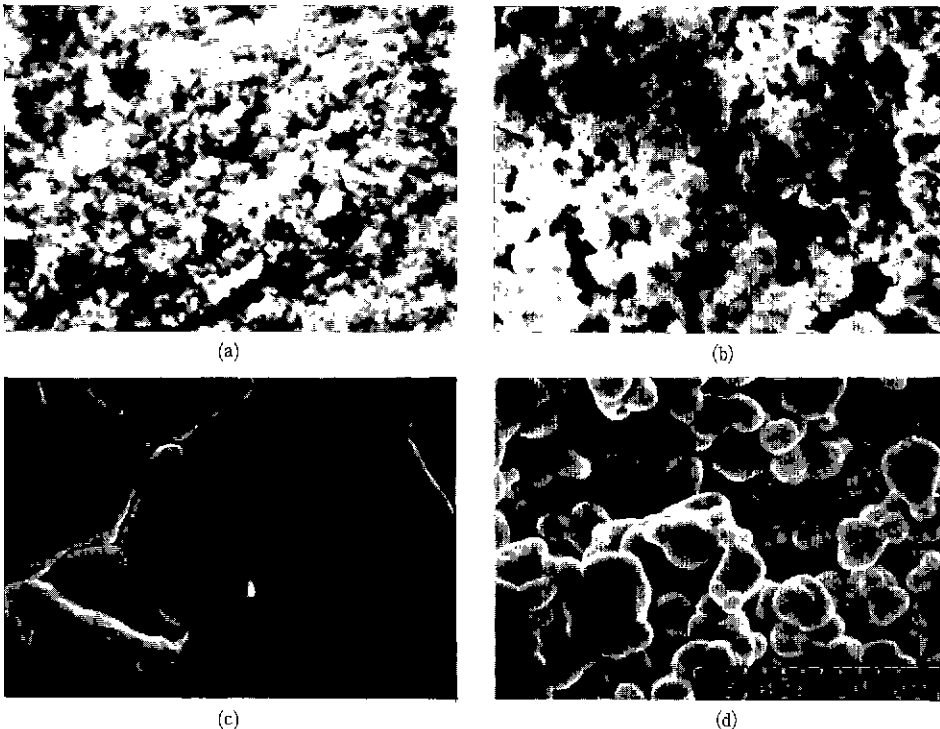


Fig.2. Scanning electron micrographs of green bodies(a, b) and sintered specimens of zirconia(c, d) (fracture surface) prepared by centrifugal casting at (a) pH3, (b) pH7, (c) pH3 and (d) pH7

에 의해 제조된 성형체와 소결체의 미세구조를 Fig.2에 나타내었다. (a), (b)는 성형체의 미세구조이며, (c), (d)는 1600°C에서 1시간 유지한 후의 미세구조이다. Fig.2에서 볼 수 있듯이 (a)와 (c)는 높은 제타전위(+45 mV, pH3)의 서스펜션으로부터 얻은 성형체와 소결체로서 입자들이 비교적 균일한 미세구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 (b)와 (d)는 낮은 제타전위(-4mV, pH7)를 가지는 조건에서 합성한 성형체와 소결체를 나타내며, 이 경우 서스펜션에서 입자들 사이에 존재하는 포텐셜 에너지 장벽이 매우 낮으므로 쉽게 응집하여 불규칙한 형태의 응집체와 미세한 입자들이 공존하는 매우 불균일한 미세구조를 가지게 된다. 또 하나 주목해야 할 점은 (b)와 (d)에서 입자의 성장이 거의 일어나지 않았다는 사실이다. 따라서 (d)시편은 입성장이 일어나는 소결 마지막 단계에 아직 이르지 않았음을 보여주고 있다.

또 Fig.3은 4가지 다른 pH의 조건에서 얻어진 기공의 크기분포도를 나타낸 그림으로 슬립의 낮은 안정도비의 조건으로부터 제조한 성형체들(pH5, 7, 9)은 10 μ m 근처의 매우 큰 기공을 함유하고 있음을 보여주고 있고 이는 Fig.2의 사진에서 얻은 결론과 대체로 일치한다. 본 실험에서 사용한 ZrO₂ 기본입자단위의 크기는 대략 50-100 nm 이기 때문에 충전된 기본입자들의 단위 내에서 기대되는 기공의 크기는 대략 50nm 이하가 된다. 또한 Fig.2(a)에서 관찰한 분역의 크기는 대략 1-2 μ m 이므로 분역단위

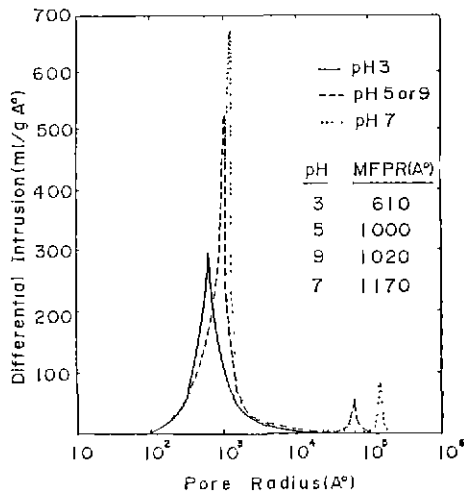


Fig.3. Pore-size distribution(differential intrusion) of zirconia green bodies prepared by centrifugal casting at four different pH conditions.

사이에 존재하는 기공들의 크기는 대략 1-2 μ m 이하가 될 것이다. 따라서 본 연구에서 얻어진 ZrO₂성형체의 미세구조는 기공의 관점에서 볼 때 대략 다음의 세가지 기본 구조로 분류할 수가 있다. (1) 주어진 분역구조 내의 기본 입자 단위에 존재하는 대략 50nm 이하의 intradomain pore 혹은 interparticle pore ; (2) 분역간에 존재하는 대략 1-2 μ m 이하의 interdomain pore ; (3) 낮은 안정도비 혹은 낮은 제타전위의 조건에서 유도되는 불균일 입자응집단위(agglomerated unit)사이에 존재하는 수 μ m 이상 크기의 interagglomerate pore.

Van de Ven 과 Hunter¹⁰⁾ 등은 콜로이드 서스펜션으로부터 응집현상을 관찰하고 불균일 입자응집단위가 분역구조 단위들의 집합체로 구성되었다고 결론지었으며 Lange¹¹⁾는 이러한 사실을 근거로 하여 성형체 내에 존재하는 세가지 유형의 기공종류에 대해서 제안한 바 있으며 이것은 Onoda⁸⁾, Sacks⁹⁾의 제안과 일치할 뿐 아니라 본 실험결과로부터 유도되는 위의 결론과도 대체로 일치하고 있다.

Fig 4는 pH3, 5, 7, 9의 여러 조건에서 원심분리법에 의해 제조된 성형체를, 1600°C에서 소결하고 그 상대밀도를 소결시간의 함수로서 나타낸 결과이다. 이 결과는 동역학

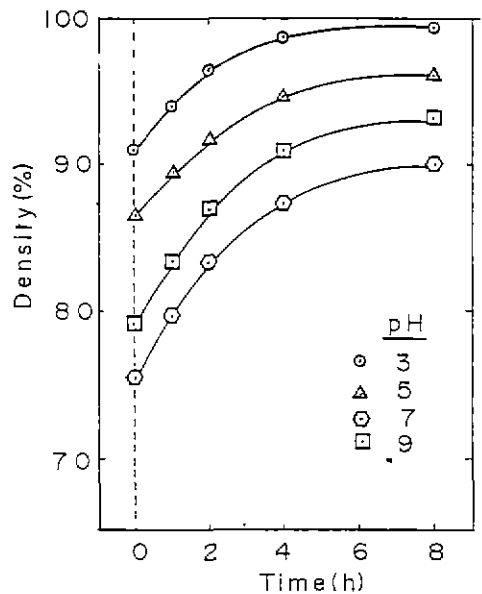


Fig.4. Sintered density of zirconia as a function of sintering time at 1600°C Green bodies were prepared at pH's 3, 5, 7 and 9

직 안정도가 높은 조건의 서스펜전에서 합성한 시편이 동일 온도와 시간의 조건에서 치밀화가 훨씬 빨리 일어남을 뚜렷이 보여주고 있다. Fig.4는 또한 1600°C에서 8시간 정도 소결한 시편은 시편제조의 pH 조건에 관계없이 대략 각각의 종점밀도(end-point density)에 도달하였음을 보여주고 있다. 이는 시편제조의 pH 조건 혹은 안정도비의 값에 따라 제거되기 어려운 기공의 양이 결정되어 있음을 뜻한다.

Kingery, Francois 및 Lange 의 열역학적 논의에 의하면 기공주위에 분포된 입자의 배위수가 어떤 특정치(Rc)가 넘는 임계크기 이상의 기공은 열역학적으로 안정한 상태에 도달하기 때문에 평형 기공크기를 유지하거나^{11,12)} 오히려 성장하게 되며¹³⁾, 따라서 주어진 소결온도에서는 소결시간에 관계없이 종점밀도가 이론치 이하의 값에서 유지되게 된다¹⁴⁾. 특정 기공주위에 배위된 입자(결정립)수가 임계치를 넘기 위해서는 기공의 크기가 한계치 이상이 되거나 주어진 크기의 기공인 경우 기공주위의 입자성장이 제한되어 결정립의 배위수가 임계치 이상 되어야 한다.

일반적으로 큰 기공을 가진 제에서의 결정립 성장속도는 기공 이동도(pore mobility : Mp)에 비례(즉 $dG/dt = 2M_p F_b/n$)이며, 여기서 F_b 는 결정입계의 곡률 때문에 야기되는 결정 성장의 구동력, n은 단위 면적의 결정입계에 존재하는 기공의 밀도이다)하며, 기공이동도는 기공반경의 4승(기공 제거 기구가 표면확산인 경우) 또는 3승(기공 제거 기구가 체적 확산인 경우)에 반비례 한다¹⁷⁾. 따라서 임계 크기 이상의 큰 기공 주위에서의 결정립 성장도는 매우 제한되기 때문에 동역학적 측면에서도 임계크기 이상의 큰 기공은 안정하여 쉽게 제거할 수가 없게 된다. 따라서 불규칙 형태의 입자응집단위 사이에 존재하는 interagglomerate pore 들은 소결이 일어나 입자의 재배열이 어느정도 일어나더라도 제거되기가 매우 어려우며 intradomain pore 혹은 interdomain pore 들만 제거될 수 있다는 결론을 내릴 수 있다. 더구나 본 연구에서 제조한 성형체들의 경우에는 0.1 μ m 근처의 미세기공(intra- 혹은 interdomain pore 에 기인)과 10 μ m 전후의 거대기공으로 확실히 구분되어 있으므로(Fig.3 참조) 두 종류의 기공 사이에는 제거속도에 있어 엄청난 차이를 보여 줄 것이며 따라서 본 시료의 경우 미세기공만 우선적으로 제거된다고 말할 수 있다.

각 성형체의 밀도차가 이와 같이 쉽게 제거될 수 없는 interagglomerate pore 들의 상대적 양의 차이에 주로 기

인한다면 소결의 종점밀도가 성형체의 밀도에 비례하리라고 기대된다. 반면에 성형체의 밀도차가 제거될 수 있는 intradomain 혹은 interdomain pore 의 상대적 양의 차이에만 기인한다면 소결의 종점밀도가 성형체의 밀도에 거의 무관하게 될 것이다¹⁴⁾. Fig.5는 Fig 4에 제시한 소결 밀도를 성형체 밀도의 함수로 나타낸 것으로서 낮은 안정도비의 조건(pH5, 7, 9)에서 제조한 성형체들 사이에 나타나는 밀도차이는 제거될 수 없는 임계크기 이상의 기공 양의 차이에 기인한다는 것을 보여주고 있다. 그러나 pH3 과 pH5의 조건에서 제조한 시편들의 경우에는 종점밀도(소결시간 8시간)의 차이가 매우 작으므로 이 2가지 성형체간의 밀도차이는 interagglomerate pores 의 상대적 양의 차이뿐만 아니라 intradomain 및 interdomain pores 의 상대적 양의 차이에도 기인한다는 것을 알 수 있다. Fig.5의 해석에서 내린 이러한 결론은 Fig.3의 성형체의 기공분포도 결과와 대체로 일치하고 있으며 본 연구에 사용한 ZrO₂의 경우 pH4 3(logWc=1 90에 해당하는 pH) 이상의 낮은 입자간 반발력의 조건에서 얻어진 성형체간의 밀도차이는 소결시 제거되기 어려운 interagglomerate pore 들의 상대적 양의 차이에 주로 기인한다고 결론 지을 수 있다.

만약 임계크기(혹은 임계 배위수, Rc)이하의 기공은 충분한 소결시간에 의해 모두 소멸될 수 있다고 가정하면 단위 무게당 제거될 수 있는 임계크기 이하의 기공의 양

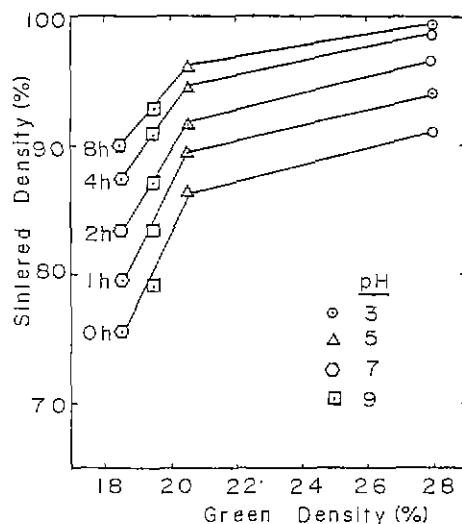


Fig.5. Sintered density vs. green density of zirconia prepared at various pH conditions.

(V_T)은

$$V_T = \int_4^{R_c} V_p(R) dR \quad \dots\dots\dots(1)$$

로 주어질 것이다. 여기서 $V_p(R)$ 은 단위 무게당의 시료에 존재하는 R의 배위수를 가진 기공의 체적을 나타내며 R_c 의 가능 하한값은 4가 될 것이다. 그러나 (1)식은 소결밀도에 관한 실험치를 이용하여 직접 해석하기가 불가능하기 때문에 V_T 를 실험치를 이용하여 직접 계산할 수 있는 다음의 식으로 나타내었다.

$$V_T = \{\rho(\infty) - \rho_g\} / \{\rho(\infty) \cdot \rho_g\} \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서 $\rho(\infty)$ 는 주어진 소결온도에서의 종결밀도이며 ρ_g 는 성형체의 밀도를 나타낸다. 이 식을 유도하는 데는 이미 논의한 바 있듯이 임계배위수 이상을 가진 커다란 기공은 소결의 종결밀도에 이를 때까지 쉽게 제거되지 못하고 열역학적 평형상태에 남아 이러한 기공에 기인한 체적은 소결과정을 통하여 변화하지 않는다는 가정을 이용하였다. (2)식과 Fig.5에 나타낸 실험치를 이용하여 단위무게당 제거될 수 있는 기공의 양(V_T)을 계산할 수 있으며 4가지의 pH 조건에서 제조한 ZrO_2 시편에 대해서 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과와 성형체 기공의 크기분포에 관한 cumulative intrusion volume의 실험치(이것은 Fig.3에 나타낸 differential intrusion volume을 적분한 결과임)를 동시에 이용하고, 치밀화 과정에서 대체로 작은 크기의 기공부터 먼저 제거된다는 일반적인 실험사실¹⁴⁾을 받아들이면 성형체가 가지는 기공중에서 소결과정을 통해서도 쉽게 제거될 수 없는 임계치 이상의 기공크기를 계산할 수 있는데, 그 결과를 Fig.6에다 성형체 기공의 cumulative intrusion volume과 함께 나타내었다. 이 결과로부터 소결을 통하여서도 쉽게 제거될 수 없는 성형체에서의 임계기공의 크기는 대략 $3\mu m$ 이라는 결론을 내릴수 있다. 이는 Fig.2의 전자현미경 사진과 Fig.3의 기공분포도 해석에서 예측한 불균일 응집입자단위 사

Table 1. Estimated Removable Pore Volume(V_T) of Zirconia Samples(per weight) Prepared at Four Different pH Conditions.

pH	$\rho(\infty)$, g/cm ³	ρ_g , g/cm ³	V_T , cm ³ /g
3	5.96	1.69	0.42
5	5.78	1.23	0.63
7	5.42	1.11	0.72
9	5.66	1.17	0.67

이에 존재하는 interagglomerate pore의 크기인 수 μm 이라는 값과 대체로 일치하고 있다. 따라서 소결과정을 통하여 제거될 수 있는 기공은 intradomain pore 및 interdomain pore이며 interagglomerate pore는 소결과정에서 어느 정도의 입자재배열과 입자성장이 일어나더라도 쉽게 제거되지 못한다는 것을 보여주고 있다.

만약 임계치보다 조금 작은 기공이 소결과정에 의해서 수축할 때 기공의 제거가 기공주위에서의 원자확산기구에 의해서만 의존한다고 가정하면 기공체적의 제거 속도는 Coble의 이론에 의해 근사적으로 계산할 수 있다¹⁵⁾.

$$-dV/dt = (8\pi D\gamma_s\Omega/kT) \{R/(R-r_a)\} \quad \dots\dots\dots(3)$$

여기서 V는 큰 기공(그러나 임계치보다 작아 제거될 수 있는 기공)의 체적이며, Ω 는 확산원자의 체적, r_a 는 기공의 반경, R은 기공반경과 기공주위 입자크기의 합이며, γ_s 는 표면에너지이다. 만약 기공의 수축과정을 통하여 R이 변하지 않고 일정한 크기로 남아있다고 가정하면¹⁶⁾ 위의 미분 방정식은 간단하게 풀 수 있고 그 해는 다음의 식으로 주어진다.

$$t = \{[(1/3)r_0^3 - 1/4(r_0^3/R)]kT\} / (2D\gamma_s\Omega) \quad \dots\dots\dots(4)$$

많은 경우 산화물 세라믹스의 dihedral angel은 150° 정도 이므로 이 경우 기공주위의 입자크기는 기공반경의 0.68배

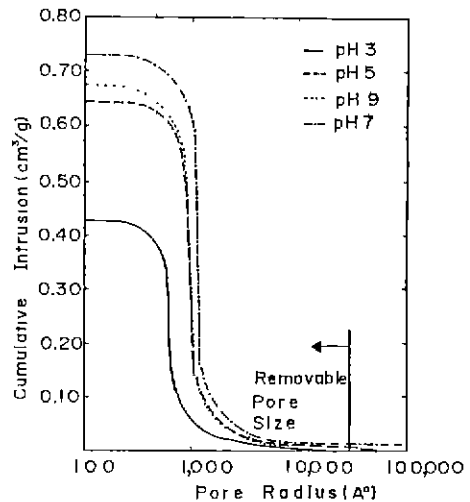


Fig. 6. Cumulative pore-size distribution of zirconia green bodies prepared at four different pH conditions. The figure also shows the upper limit of removable pore size during sintering.

가 된다¹⁵⁾. 또한 ZrO_2 의 경우 Ω 는 대략 $3.4 \times 10^{-23} m^3$ 이며 γ 는 $0.773 J/m^2$ (정방정구조의 경우)의 값을 가지고 있다¹⁵⁾. 이러한 기초자료를 토대로 1600°C의 소결온도에서 $3 \mu m$ 의 임체치 기공을 제거하는데 소요되는 시간(8시간)에 상응하는 원자확산 계수의 근사치를 (4)식을 이용하여 계산할 수 있으며 그 결과는 $D=8.56 \times 10^{-14} m^2/sec$ 이었다. 그리고 이 값은 $ZrO_2(1600^\circ C: tetragonal)$ 에서의 Zr 원자의 확산계수(self-diffusion coefficient)인 $10^{-16} m^2/sec$ 와 O 원자의 확산계수인 $10^{-11} \sim 10^{-12} m^2/sec$ ¹⁶⁾의 범위에 놓여 있음을 알 수 있다. (4)식은 또한 기공반경이 커짐에 따라 기공제거를 $0.1 \mu m$ 의 미세기공과 $10 \mu m$ 의 거대 기공의 제거에 요구되는 시간의 비가 대략 $1:10^6$ 이라는 엄청난 차이를 예측하고 있다 따라서 소결시 intra-혹은 interdomain pores에서 유도되는 matrix pore와 interagglomerate pore에서 유도되는 second-generation pore의 제거 속도 사이에는 엄청난 차이가 있음을 알 수 있으며(미록 소결시 입자의 제배열과 입자성장이 일어나더라도)따라서 matrix pore가 우선적으로 제거된다고 결론 지을 수 있다. 그리고 이는 앞의 추론에서 얻은 결론과 잘 일치하고 있다.

3.2. 치밀화 속도와 이에 미치는 클로이드/계면 변수의 영향

Fig.4에서 이미 지적한 바와 같이 동일 소결온도와 시간의 경우 클로이드/계면 화학적 안정도를 대표하는 안정도비(W)가 소결밀도에 커다란 영향을 준다는 것을 살펴 보았다. 클로이드 서스펜션의 안정도비가 소결의 치밀화 속도(즉 동력학적 측면)에도 직접적인 영향을 미치는가를 분석하기 위해서는 먼저 주어진 온도, 압력에서 치밀화정도를 시간의 함수로써 묘사할 수 있는 적합한 이론을 도출할 수 있어야 할 것이다.

앞에서 이미 논의한 바와 같이 세라믹 시편을 기공구조의 관점에서 살펴볼 때 소결시 비교적 쉽게 제거될 수 있는 intradomain pore 및 interdomain pore와 수 μm 이상 크기의 interagglomerate pore로 대별할 수 있다. 전자(intra- 및 interdomain pores)에 해당하는 기공들은 소결이 진행됨에 따라 일반적으로 빨리 수축되어 입자들의 모서리에 위치하게 되며 이것들을 기지내 기공(matrix pore) 혹은 1세대 기공(fist-generation pore)이라고 부르고 있다. 반면에 성형체에서 입자간 움직임이나 불균일 충전에 의해 생성된 interagglomerate pore들이 소결될 때 유도되는 커다란 기공들을 2세대 기공(second generation

pore)이라고 부르고 있다^{5,17)}. 이미 논의 하였듯이 1세대 및 2세대 기공을 공유하고 있는 일반적인 시편의 소결시 1세대 기공의 수축이 선택적으로 선행되며¹⁴⁾ 소결의 최종 단계 이전까지의 치밀화는 주로 1세대 기공(기지내 기공)의 수축에 기인하는 것이다.

이제 이러한 논의를 좀더 정량화하여 나타내기 위해서 단위 무게의 세라믹 시편의 치밀화를 생각하여 보자. 먼저 시편 소결과과정에서 임의시간 t에서의 시편의 상대밀도, $\rho(t)$ 는 다음의 식으로 표시할 수 있다.

$$\rho(t) = \frac{V_s}{V_s + V_{mp}(t) + V_1} \dots\dots\dots(5)$$

여기서 V_s 는 단위 무게당 다결정 고체들이 차지하고 있는 체적으로 상수이며 α -alumina의 경우 1g당 V_s 는 $0.252 cm^3$ 가 될 것이다 또 V_1 은 소결의 말기까지 쉽게 제거될 수 없는 (2세대)기공의 체적을 나타내며 본 논의의 관점에서 볼때 V_1 은 상수로 근사할 수 있다. $V_{mp}(t)$ 는 소결체의 1세대 기공(matrix pore)들에 기인하는 체적이며 소결단계의 최종단계 이전에서의 치밀화를 좌우하는 양이고 시간의 함수가 된다. 또한 커다란 기공을 제외한 기지부위(기지내 입자와 기공을 포함하는 부분, matrix part)의 치밀화 정도에 대해서는 같은 논의에 의하여

$$\rho_m(t) = \frac{V_s}{V_s + V_{mp}(t)} \dots\dots\dots(6)$$

와 같이 쓸 수 있고 (6)식을 (5)식에 대입하면 $\rho(t)$ 에 대하여 다음과 같은 식이 얻어지게 된다.

$$\rho(t) = \frac{V_s \rho_m(t)}{V_s + V_1 \rho_m(t)} \dots\dots\dots(7)$$

따라서 2세대 기공을 제외한 기지 부위의 수축에 대한 적절한 이론을 유도할 수 있다면 시편 전체의 밀도 즉, $\rho(t)$ 를 시간의 함수로써 표시할 수 있게 된다.

Coble¹⁸⁾은 소결시 치밀화가 체적 확산기구에 의존하고 입자(grain)가 tetrakaidecahedron 형인 경우 기지부위의 기공율(Pm)의 시간적 변화에 대해서 다음의 식을 유도하였다.

$$P_m = 1 - \rho_m(t) = \frac{\beta \cdot D_1 \cdot \gamma \Omega}{1^3 kT} (t_1 - t) \dots\dots\dots(8)$$

여기서 D_1 은 소결시간 t에서 입자 가장자리의 길이이고 t_1 는 소결이 진행되어 기지내 기공(1세대기공)이 소멸되는 ($\rho_m=1$) 시간이며, β 는 소결의 단계 또는 기지내 기공의

형에 따라 고유한 값을 가지는 상수이다. 소결 증기 또는 원주형 기공에 대해서 β 는 10의 값을 가지며 소결말기 또는 구형의 고립기공에 대해서 β 는 $3\sqrt{2}\pi$ 의 값을 가지게 된다. Zhao와 Harmer의 최근 실험결과¹⁰⁾에 의하면 Al_2O_3 의 경우 일반적으로 시편의 상대밀도가 95%에 이르기까지 입성장은 크게 일어나지 않는다고 하였다. 이것은 Coble에 의해 분류된 소결의 증기 단계에서는 입성장의 속도가 매우 느리다는 것을 뜻하며 이러한 결론이 ZrO_2 에도 적용된다고 가정하면 소결의 최종단계를 제외한 나머지 단계에 대해서는 입자의 크기(G)를 상수로 둘 수 있다. 이 경우 $G=2\sqrt{2}$ 이므로 (8)식을 이용하면 기지부위의 치밀화에 대한 다음의 관계식이 얻어진다.

$$\rho_m(t) - \rho_m(0) = \alpha t, \\ \alpha \equiv \frac{16\sqrt{2} \cdot \beta \cdot D_1 \cdot \gamma_s \Omega}{kTG^3} \dots\dots\dots(9)$$

여기서 $\rho_m(0)$ 는 주어진 온도 압력에서 소결 개시 시간에서의 기지부위의 상대밀도를 나타낸다. 이제 (7)식과 (9)식을 결합하면 $\rho(t)$ 에 대해서 다음과 같은 관계식이 유도된다.

$$\frac{1-\rho(t)}{1-\rho(0)} = \frac{(a+bt)c}{(c+dt)a}$$

그리고

$$a \equiv V_s + (V_1 - V_s) \rho_m(0) ; b = (V_1 - V_s) \alpha ; \\ c \equiv V_s + V_1 \rho_m(0) , d \equiv V_1 \alpha \dots\dots\dots(10)$$

또한 소결시간 t가 크지 않은 경우 $\ln(a+bt)$ 등에 대해

$$\ln(a+bt) = \ln a + \frac{bt}{a} - \frac{b^2 t^2}{2a^2} + \dots\dots$$

와 같이 역급수로 전개할 수 있고 이러한 조건하에서 (10)식을 정리하면

$$\ln \left[\frac{1-\rho(t)}{1-\rho(0)} \right] = \left(\frac{b}{a} \frac{d}{c} \right) t - \frac{1}{2} \left(\frac{b^2}{a^2} \frac{d^2}{c^2} \right) t^2 + \dots\dots(11)$$

와 같이 된다. 따라서 주어진 소결조건에서 입성장이 크게 일어나지 않는 $t \rightarrow 0$ 가 되는 초기시간에 대해서는

$$\ln \left[\frac{1-\rho(t)}{1-\rho(0)} \right] = -k_s t ; \\ k_s \equiv \frac{V_s^2 \alpha}{\{V_s + V_1 \rho_m(0)\} \{V_s + (V_1 - V_s) \rho_m(0)\}} \dots\dots(12)$$

으로 표현된다. (12)식은 소결속도를 기공수축(혹은 기공 제거) 속도의 관점에서 볼때 1차 반응으로 묘사될 수 있다는 것을 뜻하며 입체크기 이상의 제2세대 기공수축이 거의 없는 단계(소결의 최종단계 이전)의 치밀화에서 직관적으로 이해될 수 있는 결론과 일치하고 있다. 그리고 좀더 자세한 이론적 분석¹⁰⁾에 의하면 소결과정시 입자성장이 일어나더라도 시간 t에서의 입자크기가 초기상태($t=0$)에서의 입자크기의 $\sqrt{2}$ 배 이상이 되지 않는 한계에서는 (12)식으로 주어지는 치밀화 속도식이 성립된다는 것을 증명할 수 있었다.

Fig.7은 Fig.4에 주어진 소결밀도를 (12)식을 이용하여 도식한 것으로 소결 후기를 제외하고는 치밀화속도를 잘 묘사할 수 있음을 보여주고 있으며 시편제조의 pH(혹은 양성도미)조건에 따라 속도 상수의 뚜렷한 변화를 나타내고 있다. Fig.7에서 볼 수 있듯이 소결 후기에서 치밀화 속도 상수가 뚜렷이 감소되는 현상은 이론식((12)식)을 유도하는 데 있어 도입한 2가지 가정($G=상수$, 혹은 $<\sqrt{2}G_0, V_1=상수$)이 소결의 후기 단계에서는 적용될 수 없기 때문이다. 소결이 진행됨에 따라 입성장이 커지면 (9) 및 (12)식에서 볼 수 있듯이 α 또는 k_s 가 격감하기 때문에 기공 제거 속도가 둔화되게 된다. 또한 소결이 진행됨

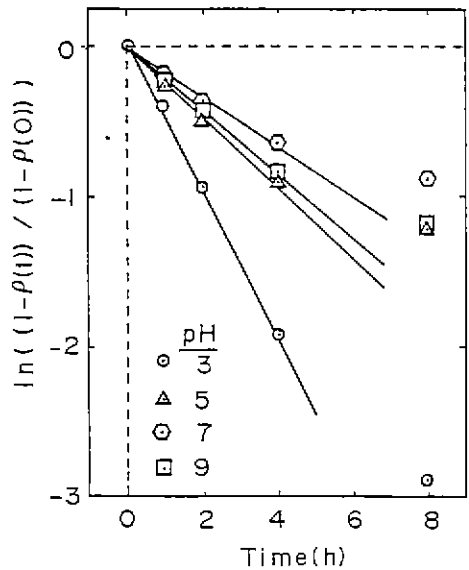


Fig.7. Estimation of the densification rate constants (k_s) of zirconia samples prepared at various pH conditions.

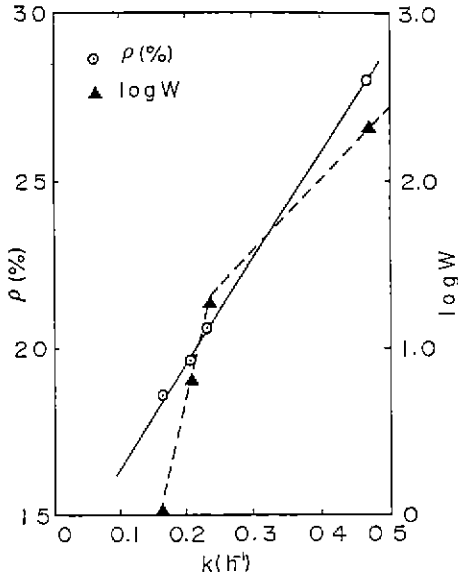


Fig.8. Correlation of green density and log W of suspension with the densification rate constant (k_s) of zirconia at 1600°C.

에 따라 제거될 수 있는 작은 크기의 기공(1세대 기공)이 사라지고 제거되기 어려운 임계크기 이상의 기공이 주로 존재하게 되어 소결을 방해하기 때문이다.

Fig.8은 성형체의 밀도와 성형체 제조조건에서의 안정도비(W)를 Fig.7에서 구한 초기 치밀화 속도상수(k_s)의 함수로써 나타낸 것으로 콜로이드/제민 과학적 방법을 이용한 서스펜전의 안정도비 상승이 성형체의 밀도증진을 가져오게 하고 또한 치밀화 속도상수도 크게 증가시킬 수 있음을 제시하고 있으며, 여기에 상응하는 임계안정도비의 대수치($\log W_c$)는 대략 1.3이고 이는 前報⁷⁾의 최대빈도 기공 반경의 해석에서 관찰되는 $\log W_c=1.3$ 과 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

ZrO₂콜로이드 서스펜전에서 얻어진 성형체의 소결특성을 기공의 구조와 제거의 관점에서 해석한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1) 미세구조의 분석결과 콜로이드 서스펜전으로부터 원심분리법에 의해 합성한 ZrO₂성형체는 기공의 관점에서 볼때 50nm 이하의 intradomain pore, 대략 2 μ m 이하의 interdomain pore, 수 μ m 이상 크기의 interagglomerate

pore 의 3가지 유형으로 분류할 수 있었다.

2) 입자간의 반발력이 낮은 조건(pH 4.3이상)에서 얻어진 성형체간의 밀도차이는 소결시 제거하기 어려운 interagglomerate pore 들의 상대적인 양의 차이로 주로 기인한다.

3) 소결과정이 치밀화에 관한 속도상수(k_s)는 성형체의 밀도에 비례하며 또한 콜로이드의 안정도비가 임계치 이상인 조건에서 제조한 성형체는 소결과정시 치밀화 속도상수가 급격히 상승함을 발견하였다.

4) 특정 기공 주위에 배워된 결정립의 수가 임계치를 넘는 큰 기공은 쉽게 소멸되지 못한다는 논의와 ZrO₂의 소결중점 밀도 및 성형체의 기공분포도를 분석한 결과 열역학 및 동력학적으로 안정하여 쉽게 제거될 수 없는 성형체 기공의 임계 하한치는 대략 3 μ m 이었다. 이로부터 ZrO₂성형체에 존재하는 interagglomerate pore 는 소결시 응집체간의 bridging에 의해 제2세대 기공을 형성하기 때문에 쉽게 제거될 수 없다는 결론을 얻었다.

「감사의 글」

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구조성비 일부와 산업과학기술연구소 연구비에 의해서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M.P. Harmer and J.H. Zhao, in Ceramic Microstructures, Edited by J.A. Pask and A.G. Evans, Materials Science Research, 21, p.455 (1986).
2. M.F. Yan, in Ceramic Powder Science, Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr and H. Hausner, Am. Ceram. Soc. p.635 (1987).
3. G.Y. Onoda, Jr. and L.L. Hench, in Ceramic Processing Before Firing, Edited by G.Y. Onoda, Jr. and L.L. Hench, John Wiley & Sons, New York p.35 (1978).
4. R.L. Coble, "Sintering Crystalline Solids : I. Intermediate and Fianl Stage Diffusion Models", J. Appl. Phys., 32, 787-792 (1961).
5. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development II.

- First- and Second-Generation Pores", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (7), 530-539 (1988).
6. R.K. Iler, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, p.3 (1984).
 7. 장현명, 한규호, 이기강, 정한남, "Zirconia 성형체의 미세구조와 콜로이드/계면변수와의 상관 관계에 대한 분석", *한국요업학회지* **27** (1), 91~101, (1990)
 8. G.Y. Onoda and J. Toner, "Fractal Dimension of Model Particle Packings having Multiple Generation of Agglomerates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (11), C278-C279 (1986).
 9. M.D. Sacks and J.A. Pask, "Sintering of Mullite Containing Materials II, Effect of Agglomerates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (2), 70-77 (1982).
 10. T.G.M. van de Ven and R.J. Hunter, "Energy Dissipation in Sheared Coagulated Sols", *Rheologic Acta*, **16** (5), 534-543 (1977).
 11. F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (2), 83-89 (1984).
 12. B.J. Kellett and F.F. Lange, "Thermodynamics of Densification: I. Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability and Shrinkage", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (5), 725-734 (1989).
 13. W.D. Kingery and B. Francois, in *Sintering and Related Phenomena*, Edited by G.C. Kuczynski, N.A. Hooton, and C.F. Gibbon, Gordon and Breach, New York p.471 (1967).
 14. J. Zheng and J.S. Reed, "Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (5), 810-817 (1989).
 15. R.C. Garvie, in *High Temperature Materials, Part II*, Edited by A.M. Alper, Academic Press p.117 (1970).
 16. P. Aldebert and J. Traverse, "Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1), 34-40 (1985).
 17. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (2), 113-120 (1988)
 18. 장현명, 미 발표연구 결과(포항공과대학; 1989).