

## 방전 플라즈마 소결과 그 응용

김환태 · 김지순 · 권영순 · 鶴田正雄\*

울산대학교 지역협력연구센터, 재료금속공학부

\*스미토모석탄광업 소결사업부

## Spark Plasma Sintering Process and Its Applications

Hwan-Tae Kim, Ji-Soon Kim, Young-Soon Kwon and Masao Tokita\*

Regional Research Center, ReMM, School of Materials Sci. and Eng. Univ. of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

\*Sintering Systems Dept., Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Kanagawa 213-0012, Japan

(Received September 20, 2000)

### 1. 서 론

1990년대에 들어와서 일본의 분말야금기술 분야에서는 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS)<sup>1)</sup> 또는 플라즈마 활성화 소결(Plasma Activated Sintering, PAS)<sup>2)</sup>이라고 하는 새로운 소결공정을 이용한 신소재개발에 대한 보고가 점차 많아지면서 학계와 연구계는 물론 산업계로부터도 큰 관심의 대상이 되고 있다. 이들 공정은 분체를 충전한 몰드에 직접 전기에너지를 투입(통전)하여 소결하는 방법으로서, 기존의 저항소결법과 달리 금속뿐만 아니라 세라믹스나 금속간화합물 등 각종 난소결성 재료의 치밀화가 놀라울 정도의 짧은 공정시간내에 이루어져 주목을 끌고 있으며, 일본의 산업계에서는 이미 제품의 제조 분야에도 많이 활용되고 있다.

SPS와 PAS는 몰드내의 시편이 가압상태에서 가열되어 소결이 이루어지므로 고온가압 소결(Hot Pressing)과 유사한 방법이라고 말할 수 있다. 그러나 고온가압 소결에서는 시편이 외부의 열원에 의해 가열되는데 비해, 이들 소결공정에서는 on-off 제어한 펄스전류를 몰드와 시편인 압분체에 직접 통전함으로써 시편 자체의 전기저항에 따른 발열과 몰드의 고유저항에 의한 발열을 소결의 열원으로 이용하는 점에서 차이가 있다. 또한, 원료분말에 압력을 가하면서 직류 펄스 전압을 인가하기 때문에, 그 때 분말 입자들 사이에서 발생하는 마이크로한 열적, 전기적 현상들을 이용함으로써 고온가압 소결이나 상압소결과 같은 기

존의 열적작용에 의한 소결법에 비해 저온·단시간에 소결이 가능한 점이 특징이다. 더욱이 난소결성 재료 또는 고강도, 고밀도의 세라믹스 복합재료 등의 경우에도 승온·유지시간을 포함하여 5~20분 정도의 짧은 시간에 치밀한 소결체로의 제조가 가능한 점에 대해서는 매우 주목할 만하다.

그렇지만 지극히 짧은 시간에 생기는 치밀화현상 및 소결기구에 대해서는 아직 불명확한 점이 많아 논의의 대상이 되고 있으며, 더욱이 대전류의 통전방식으로 인해 시편의 온도와 측정온도가 일치하지 않기 때문에 온도제어의 어려움과 같은 기술적인 문제점도 지적되고 있다. 또한 이들 소결법이 압분체 내부에서의 방전 및 플라즈마 발생과 관련하여 명명되었으나, 소결과정에서 방전 플라즈마의 발생 유무 및 플라즈마가 소결에 미치는 효과에 대해서는 연구자에 따라 의견이 나뉘고 있다. 그 결과 명칭도 SPS, PAS 이외에도 펄스방전가압소결(PEDC),<sup>3)</sup> 펄스통전소결(PECS, PDS),<sup>4-5)</sup> 펄스통전가압소결(PCPS)<sup>6)</sup> 등과 같이 연구자에 따라 다양하게 불리고 있다.

이와 같은 SPS 기술의 국내에서의 활용상황은 SPS 기술이 시작된 일본에 비하면 매우 미미한 상태로 이제 겨우 시작단계에 있다고 할 수 있으나, 최근에 와서 국내에서도 SPS를 이용한 연구결과가 일부 대학으로부터 조금씩이지만 지속적으로 보고되고 있어 앞으로 그 성과가 주목된다.

본 논문에서는 펄스전류의 통전을 이용한 소결법의 명칭에 대해서 편의상 방전 플라즈마 소결(SPS)

이라 하였으며, 최근 국내에서도 관심의 대상이 되고 있는 SPS에 대한 이해를 돕기 위하여 SPS에 대한 개요와 최근의 연구 동향에 대해서 소개하고자 하였다.

## 2. 방전 플라즈마 소결법의 개발 배경

미세한 분말로 만든 성형체를 가열하여 치밀화시키는 소결의 역사는 매우 오래되었지만, 그 중에서도 금속 분말의 성형체에 직접 전류를 흘려 joule 열로써 소결하고자 한 저항소결법은 1910년대에 독일에서 처음 시도된 이후 현재에 이르기까지 다양한 형태로 개발되어왔다. SPS법은 1960년대 전반에 일본의 방전가공기 제조회사인 Japax(주)에서 불꽃 방전 현상을 이용한 금속 가공법을 연구해 온 K. Inoue가 분리천공가공(分離穿孔加工)에 대한 방전가공 기술의 응용으로서 통전과 방전을 조합시킨 전원을 이용한 분말의 단시간 소결법에 관한 연구에 착수한 후 pulse 전류 통전 방식의 소결장치를 개발하여 특허<sup>7-8)</sup>를 획득한 것이 그 시초이다. 이 pulse 전류 통전 방식의 소결법은 기본적으로 펄스저항소결법과 동일하지만, K. Inoue는 펄스전류의 통전 초기에 압분체 내부에서 방전이 발생된다고 하는 기구를 제안하여 방전소결(spark sintering)이라고 불렀다. 이후 이 방전소결 장치는 1967년 미국에 수출되어 인공위성 또는 군사관계의 부품제조와 같은 특수분야에 사용되었다. 하지만 당시에는 일본과 미국에 수대만 공급되었을 뿐 장치의 가격, 응용기술의 미숙, 재현성 부족 등 공업생산 수단으로서의 다양한 제반 문제점 등이 해결되지 않아 일반 산업용으로 실용화되지는 못하였다.

방전소결법이 일본의 연구자들 사이에서 다시 주목을 받게 된 것은 비교적 최근의 일로서, 1988년 Inoue-Japax(주)(현재 Sodick(주))에서 기존의 방전소결 장치를 개량하여 조작도 비교적 간단한 보급형의 소결장치를 개발한 후 플라즈마 활성화 소결(Plasma Activated Sintering, PAS)이라는 명칭으로 시판하였으며, 이어서 1990년에는 스미토모석탄광업(주)에서도 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS)이란 명칭으로 소결장치를 개발하여 적극적으로 보급하기 시작함에 따라 현재에 와서는 학계와 산업계에서도 이를 이용한 연구가 활발하게 이루어지게 되었다. 각종 재료개발에 있어서 PAS 또는 SPS를

표 1. 일본 분체 및 분말야금 학회에서의 SPS와 관련한 논문 발표 수

년도	SPS 관련 발표 수		총 발표 수	
	총계	추계	총계	추계
1994	1	0	252	241
1995	6	7	218	268
1996	7	9	225	252
1997	10	12	224	227
1998	29	21	212	231
1999	22	40	248	238

이용한 연구는 1990년대 중반 이후부터 활발한 움직임을 보이기 시작하였으며, 각종 학회에서의 발표도 점차 증가하는 추세를 보이고 있다(표 1 참조). 한편, PAS나 SPS가 대량생산이나 복잡한 형상의 소결체 제조와 같은 점에서는 제약이 있지만, 기존의 소결법에 비해 현저하게 짧은 시간에 용이하게 소결체 및 반응생성물이 얻어지는 점이 주효하게 작용하여 방전소결로부터 다시 부활된 것으로 생각된다.

펄스전류 통전 방식의 소결장치는 현재 스미토모 석탄광업(주)(현재 (주)이즈미테크)과 Sodick(주) 양사에서 주로 제작·판매되고 있으며, 최근에는 제3의 제조회사에서도 생산되고 있다.<sup>9)</sup> 그러나 이들 기술은 전부 Japax(주)사로부터 발전해 왔기 때문에 기본적으로 큰 차이는 존재하지 않는다. SPS와 PAS의 가장 큰 차이점은 펄스 전류의 사용법이 다른 점이며, 이로 인해 소결과정이나 소결체의 특성에 차이점이 있을 것으로도 생각되지만 현재까지 큰 차이가 생겼다고 하는 보고는 없다.

## 3. 방전 플라즈마 소결 장치의 구성

SPS는 원리상으로 금속과 같은 도전성 재료에 전류를 통전시켜 joule 열로서 소결하는 저항소결 방법과 동일하며, 고온가압 소결과 동일한 가압기구를 가지고 있어 전류는 가압용의 펀치를 통해 직접 몰드와 시편으로 흐르게 된다.

그림 1에 가압력, 전류, 전압, 온도, 시편의 수축과 같은 소결 데이터의 수집을 위한 기록장치가 갖추어진 소결장치의 개념도와 전원부를 나타내었다. 소결은 그림 1(a)에서와 같이 상부와 하부의 펀치 사이에 분말을 채운 몰드(혹은, 초경합금 등의 전기전도성 재질)를 chamber안의 수직 가압구조로 된 전극

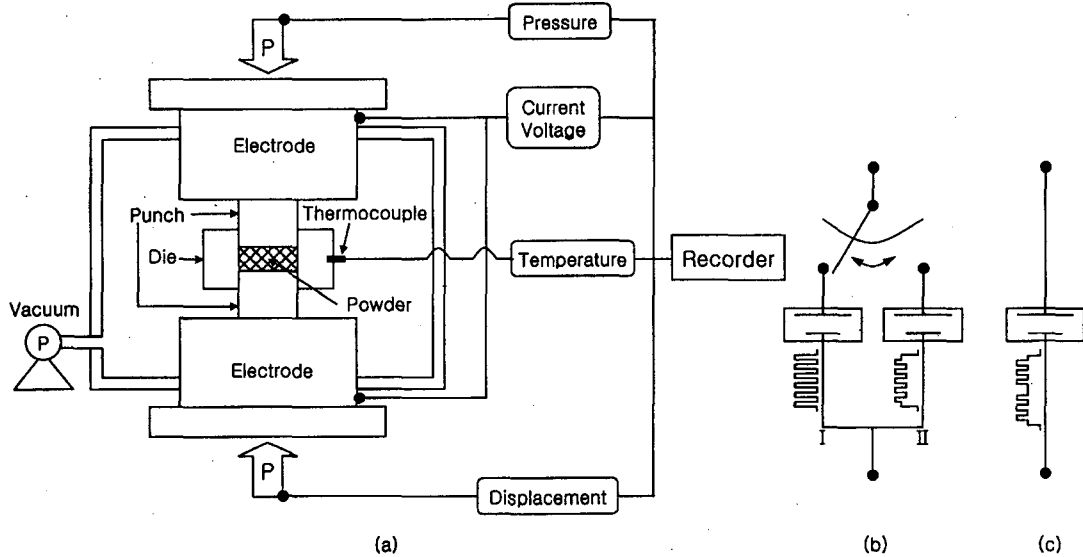


Fig. 1. Schematic diagram of SPS system (a) and mechanism of electric power supply with 2 mode type (PAS) (b) and 1 mode type (SPS) (c).

사이에 장착한 후, 유압실린더로 압력을 가한 상태에서 통전에 의해 소결이 이루어지며, chamber는 진공, 대기 또는 불활성 가스분위기와 같이 소결분위기의 제어가 가능한 구조로 되어 있다. SPS에서 핵심이 되는 전원은 일반적으로 단형파 직류펄스, on-off 제어한 산맥형 직류펄스 또는 직류에 고주파를 중첩한 전원 등이 단독으로 또는 이들 두가지를 조합한 상태가 사용되고 있다. 즉 그림 1 (b)에서와 같이 소결 초기에 단형파 직류펄스를 가한 후(모드 I)에 승온과정에는 직류와 교류의 혼합 전류를 흘려주는(모드 II) 2 모드 교환 방식의 전원(PAS)<sup>10</sup>과, 그림 1 (c)와 같이 6상반파 정류한 직류펄스 전류를 on-off 제어한 1 모드 방식의 전원(SPS)<sup>11</sup>이 주된 통전기구로서 사용되고 있다.

소결공정에서 가장 중요한 온도는 몰드 표면에서 일정 깊이까지 뚫은 구멍에 열전대를 삽입하여 몰드의 온도를 측정하거나, 적외선 방사온도계를 이용하여 몰드 표면의 온도를 측정하여 이 온도로서 소결공정을 제어하고 있다.

#### 4. 방전 플라즈마 소결의 특징

SPS가 같은 가압소결 방식인 HP와 다른 점은 직

류펄스의 직접 통전에 의한 소결인 점과, 이로 인해 비정상가열 과정에 의한 소결이 차지하는 역할이 큰 점을 들 수 있다. SPS는 급속한 승온·소결이 가능하며 소결속도가 크다고 하는 특징을 가지고 있다. 이 때문에 입자성장을 억제시키면서 조직이 치밀한 소결체의 제조 및 비정질구조나 나노 결정조직을 가진 원료분말을 이용한 원료분말의 미세형상 그대로의 조직을 가지는 소재의 제조가 가능한 새로운 소결법으로서 각 방면으로부터 기대되고 있지만, 그 소결기구에 대해서는 아직까지 그다지 밝혀지지 않았으며 이에 대한 연구도 적은 편이다. 그리고 직류펄스의 직접통전에 따른 방전이나 분체표면의 활성화, 플라즈마 등과 같은 현상의 발생유무와 그 효과에 대해서는 다양한 측면에서 논의되고 있으나 아직 명확하게 밝혀지지 않은 채 현재로서는 다양한 분야에서의 응용연구가 활발하게 이루어지고 있다.

SPS에 있어 직접통전에 따른 발열현상에 대한 이해를 위해 먼저 치밀한 도전성 재료에 전류가 흐르는 경우를 가정하여, 고유저항이 다른 재료에 대해 joule열에 의한 온도상승을 계산하여 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 이 경우 각 재료들의 고유저항과 비열 및 밀도는 온도의존성이 없으며, 재료로부터의 열 방출도 없다고 가정하였다. 계산 결과에 따르면 고유

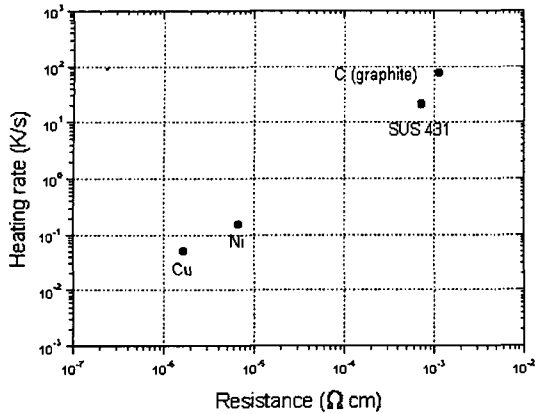


Fig. 2. Result of calculation on the temperature rise due to joule heat about various materials; on the assumption that 1000A flow in specimen with 2 cm in diameter and 1 cm in thickness.

저항이 작은 Cu와 Ni은 승온속도가 약 0.05~0.15 K/s로 느린 반면, 고유저항이 큰 흑연의 경우는 승온속도가 약 75 K/s로 매우 빠른 것을 알 수 있다. SPS에서 급속가열 현상은 시편 자신의 joule열에 의해 이루어진다고 말해지고있지만<sup>1-2)</sup> 고유저항이 작은 재료의 경우에는 반드시 그렇지만은 않은 것을 알 수 있다. 이 경우에는 몰드로 사용중인 흑연 편차와 다이로부터의 발열이 시편의 급속가열에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. 그러나 소결에 있어서 피가열체인 시편은 압분체이며, 또한 금속분말은 통상 그 표면에 산화피막이 존재하기 때문에, 펄스전류의 통전에 의한 발열현상은 bulk 상태의 시편과는 다를 것으로 생각된다.<sup>12)</sup>

SPS에 있어서 소결에 기여하는 직류펄스의 통전효과에 대해서는 Ishiyama<sup>2)</sup>와 柳田<sup>1)</sup>의 보고 이후 다양하게 논의되고 있다. 지금까지 SPS는 펄스전류의 통전에 의해 목 부근에서의 방전과 플라즈마의 발생 및 현저한 joule 발열로 인해 목 부근에서의 국부적인 용융과 기화가 일어나서 급속히 소결이 진행된다고 설명되어 왔다. 그러나 이러한 설명은 근거가 되는 실험결과가 없어 추론의 여지가 크다고 생각된다. 특히 방전의 발생에 대해서는 직접적으로 관찰하는 것이 곤란하기 때문에 현재까지는 일부에서의 직접적인 관찰 시도에도 불구하고 성공하지 못하고 있다. 그렇기 때문에 간접적인 증거수집에 의한 증명노력이 행해지고 있으며, 그 예로서 古屋 등은 소결시 시

편으로부터 발생하는 전자파 노이즈의 검출<sup>13)</sup>을, 尾崎 등은 통전시 나타나는 전압과 전류의 큰 변화<sup>14)</sup>를 방전현상에 대한 증거로서 제시하고 있다. 또한 大森은 종래의 방법으로는 불가능하였던 유기화학반응이 SPS의 적용시 방전현상에 의하여 가능하였다고 보고하고 있다.<sup>15)</sup> 한편, 柳澤는 압분체의 관찰이 가능한 실험용 장치를 만든 후 펄스통전시의 비디오 촬영을 통하여 방전현상을 기록하였다. 그 결과 방전은 동시다발적으로 발생되지 않고 압분체중의 한 부분에서 발생된 후 점차 다른 곳으로 전파되었으며, 그 발생빈도 또한 매우 적은 것으로 관찰되었다.<sup>16)</sup> 이 실험에서 관찰된 방전현상은 전류밀도가 통상의 SPS에 사용되는 전류밀도보다도 매우 큰 경우에만 관찰되었으며 사용된 펄스전류의 조건 또한 실제 소결의 경우와는 다르다는 점을 고려할 필요가 있지만, 펄스통전에 따른 방전의 발생과 직접 통전이 소결에 미치는 효과를 실험결과로서 제시하고 있는 점에서 흥미롭다고 하겠다. 이 이외에도 소결기구의 해명을 목적으로 한 연구로서는 통전에 의한 금속압분체의 전기저항변화<sup>10)</sup>나 몰드와 시료의 온도분포조사<sup>12, 17-18)</sup> 또는 금속입자의 집합형태<sup>19-23)</sup>와 비정질 TiAl 분말의 소결속도<sup>11)</sup> 등이 보고되어 있다.

한편, 이론적인 측면에서는 방전가공기로부터 유추된 방전 플라즈마의 효과, 통전의 효과, 전장의 효과를 고려할 수 있다. 이중에서 방전 플라즈마가 발생할 경우에는 플라즈마의 효과와 플라즈마의 발생에 따른 충격압력의 2가지 효과가 기대된다. 그러나 이 경우에도 유기섬유의 표면처리에서 관찰된 바와 같이 발생된 플라즈마의 에너지는 매우 작기 때문에 그 효과는 크지 않은 것으로 추정되고 있다.<sup>15)</sup> 금속과 세라믹스에 대해서는 가열시 압분체로부터의 탈가스에서 보여지는 것과 같이 어느 정도 그 영향이 있는 것으로 여겨지나 구체적인 사례는 많지 않다.<sup>24)</sup>

직류의 사용에 따른 전장의 효과는 이제까지 중요시되지 않았지만, 이 역시 물질의 합성에 어떠한 효과를 미칠 것으로 생각되어지고 있다. 통전의 효과는 전기전도성 분체를 사용한 경우에는 직접 전기가 흐르기 때문에 그 무엇인가의 효과가 기대되고 있다. 반도체 또는 절연체에서는 직접 전기가 흐르지 않지만, 분체의 표면에는 약간의 전기가 흐른다고 생각할 수 있다. 이 약간의 표면전류가 물질의 합성 또는 결정의 성장에 영향을 미친다면 다른 방법에서는 얻어

지지 않는 것이 만들어 질 수도 있을 것이다. 앞으로 이러한 효과들에 의해서 물질의 합성이나 결정의 성장이 이루어지고 이에 대한 많은 구체적인 사례들이 보고되게 된다면, 그 응용성은 더욱 다양해질 것이다. 예를 들어  $\text{CoSb}_3$ 는 포정화합물로 단결정을 만들기 위해서는 고도의 기술이 요구된다. 그러나 이 화합물 조성의 합금분말을 이용하여 SPS에 의해 천천히 승온하여 소결함으로써  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  크기의 큰 단결정이 간단히 얻어졌다고 하는 보고가 있다.<sup>25)</sup> 이 단결정의 성장은 전장이나 분체 내에서의 전기의 흐름과 같은 효과에 의해 얻어진 결과로 생각되고 있다.

### 5. 방전 플라즈마 소결을 이용한 연구동향

SPS를 이용한 재료개발에 관한 연구발표 및 논문 발표 건수는 1990년대 중반 이후에 와서 급증하는 추세를 보이고 있으며, 활용 분야 또한 금속과 세라믹스뿐만 아니라 난소결성 재료인 이들의 복합재료와 금속간화합물, 경사기능재료, 열전재료의 제조와 같이 매우 다양하다. 표 2는 신소재개발에 대한 연구동향을 연도별로 간단히 소개한 것이며, SPS를 유효하게 이용한 사례들에 대하여 다음과 같이 소재분야별로 간략히 정리하여 보았다.

#### 5.1. 금속간화합물

알루미늄아이드계와 실리사이드계로 대표되는 금속간화합물은 비강도가 크고 내산화성이 우수하여 차세대 고온용 재료로서 기대되고 있다. 그러나 상온연성의 결핍으로 가공이 용이하지 않기 때문에 제조방법의 일환으로 분말야금법이 활용되고 있으나, 금속간화합물은 비교적 난소결성 재료로서 소결이 용이하지 않은 편이다. 木村 등은 MA법으로 제조한  $(\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50})_{90}\text{Fe}_{10}$  조성의 비정질분말의 소결에서 비정질분말의 결정화를 이용하여 Ti과  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 입자를 분산상으로 가진  $\gamma(\text{TiAl})+\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$  조직의 소결체(평균입경 72 nm)를 얻었으며, 치밀화과정의 해석에서 비정질 분말의 점성유동에 대한 Arrhenius-plot으로부터 점성유동과정이 펄스전계에 의해 촉진되었다고 보고하였다.<sup>11)</sup> 野瀬 등은  $\text{Nb}_2\text{Al}$  금속간화합물을 제조하기 위하여  $2\text{Nb}/\text{Al}$  조성의 MA분말을 이용하여 소결과정을 조사한 결과,  $700^\circ\text{C}$ 까지는 비정질상태를 유지하였지만  $800^\circ\text{C}$  이상에서는  $\text{Nb}_2\text{Al}$ 상으로의 결정

표 2. SPS를 이용한 재료개발의 보고사례

연도	재료	보고자	문헌	
1999	Fe기 금속유리질 합금	吉田외 3인	46	
	PbTe 열전재료	米田외 5인	47	
	CoSb <sub>3</sub> 열전재료	内田외 5인	48	
	TiAl 금속간화합물	Shan외 4인	5	
	TiNi 형상기억합금	大竹외 4인	49	
	Ni <sub>2</sub> MnGa 호이슬러합금	Wang외 6인	50	
	Tb-Dy-Fe 자기변형합금	杉山외 5인	51	
	Ti 합금	女川외 1인	52	
	BaTiO <sub>3</sub> 강유전체	Takeuchi외 3인	41	
	LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 고체전해질	Kobayashi외 4인	53	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 복합재료	Gao외 4인	42	
	TiB <sub>2</sub> -TiN 복합재료	杉山외 2인	54	
	Ti-TiC 복합재료	安川외 1인	55	
	1998	Cast Iron 다공체	富野외 3인	20
W/W 고상접합		鷺見외 2인	56	
Stellite/SUS304L 소결접합		杉山외 5인	57	
Al 2014, Ni-Cr합금 중공체		長柄외 2인	58	
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu FGM		大塚외 3인	31	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiC/Ni FGM		宮本외 5인	32	
WC계 FGM		大森외 3인	33	
Mg <sub>2</sub> Si-FeSi <sub>2</sub> 열전재료		杉山외 4인	34	
Polyimide/Cu FGM		Omori외 2인	35	
BCN 세라믹스		Goto외 6인	39	
TiB <sub>2</sub> -TiC 복합재료		杉山외 5인	43	
Ni-PSZ FGM		鷺見외 2인	59	
Al-Cr 합금		尾崎외 3인	60	
Fe <sub>52</sub> Cr <sub>48</sub> 합금		松井외 3인	61	
FeSi <sub>2</sub> 열전재료	阿江외 4인	62		
1997	Al-Si 합금	長柄외 2인	19	
	Nb <sub>2</sub> Al 금속간화합물	野瀬외 4인	6	
	TiAl-TiB <sub>2</sub> 복합재료	橋本외 3인	63	
	MoSi <sub>2</sub> 금속간화합물	巖외 5인	27	
	TiAl <sub>3</sub> 금속간화합물	小林외 3인	26	
	ZrO <sub>2</sub> /Cermet/Ni 소결접합	小林외 2인	64	
	초경합금/강 복합재료	内野외 3인	65	
	TiB-Ti FGM	中佐啓외 2인	66	
	1996	Nb <sub>3</sub> Al 금속간화합물	長柄외 5인	28
		WC-Co-MoS <sub>2</sub> 합금	松木외 2인	67
TiAl 금속간화합물		巖외 4인	68	
Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 복합재료		加賀외 5인	69	
1995	(Fe, Co)-B, Ni-B 합금	洪외 2인	24	
	SiGe 열전재료	持丸	70	
	SiC 세라믹스	Tamari외 5인	38	
	Ti-Pt 합금	伊勢외 4인	71	
1994	TiAl 금속간화합물	木村외 1인	11	
	ZrO <sub>2</sub> (3Y)/SUS410L FGM	大森외 4인	30	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> whisker/ZrO <sub>2</sub> 복합재료	近藤외 2인	37	
	SiC-Si 복합재료	奥谷외 1인	72	
	다공질 TiO <sub>2</sub>	石崎외 1인	73	
	1993	TiAl/PSZ FGM	木村외 1인	3
SiC-Ln <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 복합재료		Omori외 2인	36	

화가 시작되었으며, 1400°C에서 5분 유지함으로써 치밀한 Nb<sub>2</sub>Al 금속간화합물의 소결체를 얻을 수 있었다고 보고하였다. 또한 얻어진 소결체의 밀도와 경도는 Nb<sub>2</sub>Al 금속간화합물의 문헌상의 값보다 5~10% 정도 높은 값으로, 이는 MA시 혼입된 불순물이 소결중 Fe를 포함한 미세한 입자로 분산 석출한 때문으로 고찰하였다.<sup>6)</sup>

小林 등은 치밀한 TiAl<sub>3</sub> 금속간화합물의 제조를 위해 두가지 방법으로 소결을 시도하였다. 즉 Ti-64wt%Al 조성의 분말을 MA처리하여 얻은 Al 고용체 상태의 혼합분말에 대해 1000°C에서의 소결에서 TiAl<sub>2</sub>상이 포함된 TiAl<sub>3</sub>의 금속간화합물을 얻은 한편, TiAl<sub>3</sub>의 화학양론적 조성보다 Al양이 적은 혼합분말을 MA법으로 합성한 후 이 MA 분말에 TiAl<sub>3</sub> 조성이 되도록 Al 분말을 첨가하여 소결한 경우에는 800°C에서도 치밀한 TiAl<sub>3</sub> 단상의 소결체가 얻어짐으로서 MA분말을 이용한 TiAl<sub>3</sub>의 제조에는 후자의 경우가 치밀한 단상의 소결체를 얻기에 더 용이하다고 보고하였다.<sup>26)</sup>

이외에도 嚴 등이 MoSi<sub>2</sub><sup>27)</sup>, 長柄 등이 Nb<sub>3</sub>Al,<sup>28)</sup> Shan 등이 TiAl<sup>5)</sup> 금속간화합물의 소결에 있어서 SPS의 특징을 효율적으로 이용하고 있음을 알 수 있다.

## 5.2. 경사기능재료

경사기능재료는 경사층의 구성에서 조성을 연속적으로 변화시킨 경사층을 사용하는 경우와, 조성이 다른 각각의 층을 적층한 경사층을 사용하는 경우로 대별된다. 그리고 경사기능재료의 제조에는 일반적으로 조성이 다른 층을 적층하여 소결하는 방법이 사용되고 있다. SPS는 몰드에 직접 통전하여 소결하는 방법이므로 몰드의 형상에 변화를 주면 전기저항의 차이로 인해 몰드의 상부와 하부 사이에 온도구배를 쉽게 부여할 수 있으며, 이로 인해 소결온도가 서로 다른 재료들로 구성된 치밀한 적층형 경사기능재료의 제조에 매우 효과적이다.<sup>29)</sup>

木村 등은 MA법으로 제조한 비정질 TiAl 분말을 이용한 TiAl/ZrO<sub>2</sub>(3Y)계 경사기능재료의 제조에서, 소결온도가 다른 TiAl과 PSZ에 사이에 3층의 경사층을 적층한 후 이들의 치밀한 소결체를 얻기 위해 그림 3 (a)와 같은 형상의 몰드를 이용하였다. 그 결과 몰드의 상부와 하부 사이에 약 700 K의 온도차가 발생하여 TiAl과 PSZ 사이에 연속적인 경도분포를

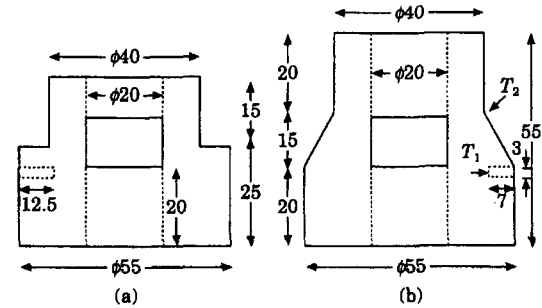


Fig. 3. Graphite dies with two different diameters along a loading axis applied fabrication of FGMs; (a) TiAl/ZrO<sub>2</sub>(3Y)<sup>3)</sup> and (b) ZrO<sub>2</sub>(3Y)/STS410L<sup>30)</sup> (unit : mm).

보이는 건전한 경사기능재료의 합성에 성공하였다.<sup>3)</sup>

大森 등도 木村 등과 같은 방법으로 ZrO<sub>2</sub>(3Y)/STS410L계 경사기능재료의 제조를 위하여 ZrO<sub>2</sub>(3Y)와 STS410L 사이에 경사층을 6층 적층한 후 그림 3 (b)와 같은 형상의 몰드를 이용하여 소결시에 ZrO<sub>2</sub>(3Y)층에는 1200°C가, STS410L층에는 1000°C가 되도록 온도차를 부여하였다. 그 결과, 세라믹스와 금속 사이의 열팽창계수의 차이에 기인한 열응력은 경사층에서 완화되었으며, 내부에는 기공과 균열이 없는 치밀한 경사기능재료의 제조에 성공하였다. 그러나 시편 내부에 잔류응력이 존재함으로써 부분 안정화 지르코니아의 정방정상이 안정화됨으로써 ZrO<sub>2</sub>(3Y)의 인성이 저하되었다고 보고하였다.<sup>30)</sup>

大塚 등은 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 대칭형 경사기능재료의 제조에서 1000°C에서 60분간 고상소결한 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 치밀화가 불충분하여 열응력으로 인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 파괴가 일어났으나, 1250°C에서 1분간 액상소결한 경우에는 Cu의 액상이 공존하였지만 건전한 경사기능재료를 제조할 수 있었다고 보고하였다.<sup>31)</sup>

이외에도 宮本 등의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/Ni계 FGM,<sup>32)</sup> 大森 등의 WC계 FGM,<sup>33)</sup> 杉山 등의 Mg<sub>2</sub>Si-FeSi<sub>2</sub> 경사열전재료,<sup>34)</sup> Omori 등은 Polyimide/Cu FGM<sup>35)</sup>의 제조에 SPS를 이용한 사례를 들 수 있다. 그림 4에 중간 경사층을 3~8층 적층하여 SPS에 의해 제조된 ZrO<sub>2</sub>/STS계, ZrO<sub>2</sub>/Ni계, Cu/STS계, Al/Polyimide계, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti계, WC/Co계 경사기능재료의 대표적인 사례들을 나타내었다.

## 5.3. 세라믹스와 그 복합재료

SPS에서는 흑연과 같이 비교적 고유저항값이 큰

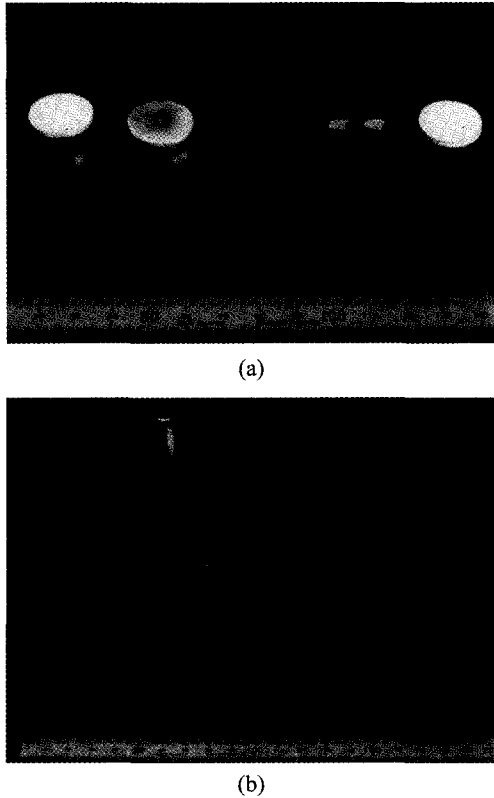


Fig. 4. Examples of FGMs sintered bodies fabricated by SPS; (a) FGMs of ZrO<sub>2</sub>/STS, ZrO<sub>2</sub>/Ni, Cu/STS, Al/Polyimide and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti system (from left side) (b) FGMs of WC/Co hard metal.

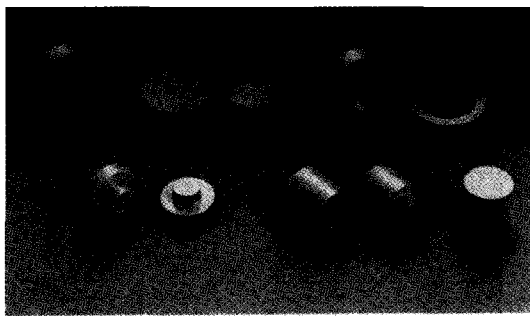


Fig. 5. Fine ceramics sintered parts fabricated by SPS.

도전성 몰드를 사용하므로써 절연성재료의 급속가열 및 가압소결도 가능하게 된다. 그림 5는 SPS에 의해 제조된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 세라믹스 복합재료 소결부품의 대표적인 사례로서, 고속소결로 인해 원료분말의 입자성장이 거의 없으며 상대밀도 또한 99~100%로

매우 치밀하여 20GPa 이상의 고경도 소결체가 얻어지고 있다.

Omori 등은 SiC-Ln<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>계 복합재료에 대해 20MPa, 1500~1700°C의 조건에서 전체 소결시간 10분의 짧은 시간에 SiC의 입자성장이 거의 없는 치밀하고 기공이 없는 시료를 얻을 수 있었으며, 이 복합재료의 강도와 파괴인성은 SiC의 양이 적은 경우에는 Gd<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>의 쌍정변태로 인해, SiC의 양이 많은 경우에는 SiC와 Gd<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 사이의 반응으로 인해 높지 않았다고 보고하였다.<sup>36)</sup>

近藤 등은 ZrO<sub>2</sub>(3Y)에 20 vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker를 혼합한 ZrO<sub>2</sub>기 복합재료를 방전 플라즈마 소결한 결과, HP법과 비교할 때 약 100 K 낮은 1573 K에서 99% 이상의 치밀화가 달성되었으며, 굽힘강도, 파괴인성, 비이커스 경도도 HP법으로 소결한 경우보다 우수하였으며, 파괴인성이 HP 소결체에 비해 우수한 이유로는 SPS 소결체의 경도가 HP 소결체보다 큰 영향에 기인한다고 추측하였다.<sup>37)</sup>

Tamari 등은 평균입경 0.28 μm의 SiC에 소결조제로서 5 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 2 wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 원료분말에 대해 SPS와 HP법으로 고밀도의 소결체를 제조한 후, 그 치밀화와 기계적 성질에 대한 효과를 비교하였다. SPS에 의한 소결체는 HP한 경우와 비교할 때 약 200°C 낮은 1800°C에서 98%의 치밀화가 달성되었으며(그림 6(a)), 굽힘강도(그림 6(b))와 비이커스 경도도 SPS에 의한 소결체가 우수하다고 보고하였다.<sup>38)</sup>

Goto 등은 Pyridine-Borane Complex로부터 얻은 BCN 분말을 39 MPa, 2073 K, 10분의 SPS조건으로 소결하여 밀도 2.43 g/cm<sup>3</sup>의 결정화 B<sub>4</sub>C를 얻었다. 이 결정화된 B<sub>4</sub>C의 층간간격은 0.341 nm였으며, 소결시의 압축방향과 평행한 방향으로는 비이커스 경도와 전기전도도가 65와 100S m<sup>-1</sup>, 수직방향으로는 경도와 전기전도도가 55와 200S m<sup>-1</sup>인 이방성을 나타내었다.<sup>39)</sup> 이외에도 Nishimura 등의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,<sup>40)</sup> Takeuchi 등의 BaTiO<sub>3</sub>,<sup>41)</sup> Gao 등의 산화물/산화물 복합재료,<sup>42)</sup> 杉山 등의 TiB<sub>2</sub>-TiC 복합재료<sup>43)</sup>의 소결에 대한 SPS의 성과가 보고되어 있으며, 입자성장의 억제에 의해 미세한 결정립을 가진 치밀한 소결체가 얻어지고 있다.

#### 5.4. 비정질 · nano 결정 합금

SPS의 큰 특징중의 하나는 단시간에 고속소결이

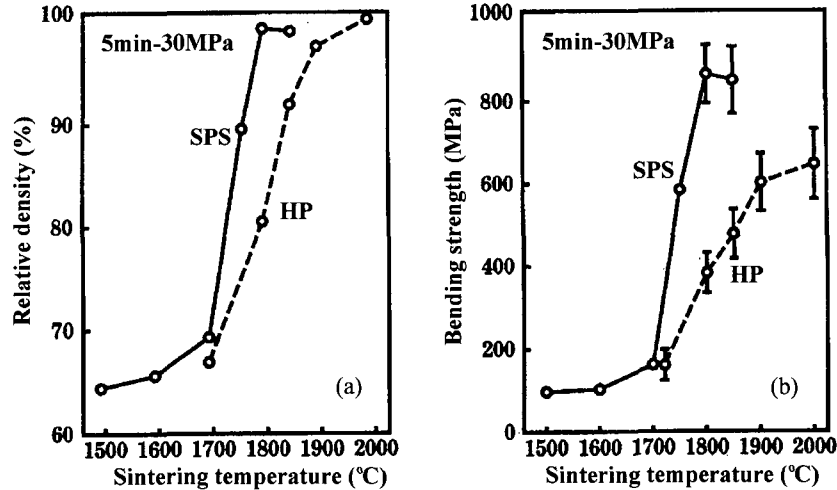


Fig. 6. Effect of SPS on densification behavior (a) and bending strength at room temperature (b) of SiC.

가능한 점이다. 그 결과 통상의 소결법이나 HP, HIP 등과는 달리 원료분말이 가진 미세결정이나 준안정상과 같은 특징을 손상시키지 않는 치밀한 소결체를 얻을 수 있게 된다.

小島 등은 방전 플라즈마 소결 및 열간압출하여 성형한 비정질 시편에 대해 열처리를 하여 nano 결정의  $Fe_{90}Zr_7B_3$  벌크재료를 얻은 후 연자기특성을 비교한 결과, 포화속밀도는 1.6T로 차이가 없었지만 보자력은 12 A/m으로 우수한 값을 얻었다. nano 결정 합금의 연자기특성이 미세구조의 균일성에 의존하는 것을 고려할 때, 방전 플라즈마 소결에서는 단시간 소결로 결정립의 성장이 억제된 결과 연자기특성이 향상된 것으로 고찰하였다<sup>44)</sup>.

尾崎 등은  $Al_7Ti_{12}Si_{18}$  조성의 비정질 분말과 Sn을 MA하여 비정질합금 분말에 Sn이 coating된 분말을 얻은 후, 230°C에서 20분 소결함으로써 비정질의 양이 초기분말의 57%인 비정질상을 가진 소결체를 얻을 수 있었다고 보고하였다.<sup>45)</sup>

## 6. 전망 및 결론

이상 소개한 SPS법은 기존의 저항소결이나 발열체의 가열에 의한 방식인 HP 등과는 다른 새로운 소결기술이다. SPS에 대한 이제까지의 연구 결과들을 살펴볼 때 아직 소결 현상에 대해서는 남독하기 힘들고 의문시되는 점들도 많지만, 기존의 소결법과 비

교해서 놀라울 정도로 짧은 시간, 보다 낮은 온도, 낮은 에너지 소비로 치밀한 소결체·기계적 특성이 우수한 재료를 얻을 수 있는 면을 고려할 때 앞으로 다양한 분야에서의 활용이 기대된다.

향후 이 기술은 전술한 바와 같은 여러 가지 장점을 바탕으로 다양한 소재개발에의 활용은 물론 부가가치가 높은 소재분야의 생산에 적합한 기술로서 뿐만 아니라 기존 소결기술에 대한 대체기술로서도 큰 관심의 대상이 될 것으로 예상된다. 하지만 국내에서는 아직 이에 대한 연구가 초기단계이며, 수입되고 있는 소결장치가 고가인 점을 고려할 때 향후 소결장치에 대한 국산품의 개발 및 이를 이용한 신소재 개발에 대한 연구가 국내에서도 더욱 활성화되기를 바라는 바이다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 지역협력연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 鶴田正雄, 粉体工學會誌, 30 (1993) 790.
2. M. Ishiyama, Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, (1993) 931.
3. 木村 博, 小林信一, 日本金屬學會誌, 57 (1993) 1346.



4. S. Wada, M. Suganuma, Y. Kitagawa and N. Murayama, *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **106** (1998) 924.
5. Z. H. Shan, Z. M. Sun, H. Hashimoto, Y. H. Park and T. Abe, *Mater. Trans., JIM*, **40** (1999) 957.
6. 野瀬正照, 長柄毅一, 横田 勝, 佐治重典, 橋本好人, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 1115.
7. K. Inoue, US Patent, No. 3,241,956 March (1962)
8. K. Inoue, US Patent, No. 3,250,892 May (1966)
9. 菊池昭夫, 柳澤 平, 筒本隆博, 第3回SPS研究会講演要旨, 吳, 日本, (1998) 37.
10. 松木一弘, 畑山東明, 柳澤 平, 日本金屬學會誌, **59** (1995) 740.
11. 木村 博, 小林信一, 日本金屬學會誌, **58** (1994) 201.
12. H. T. Kim, M. Kawahara and M. Tokita, *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metall.*, **47** (2000) 887
13. 古屋泰文, 渡 龍三, 矢口 仁, 齋藤雅弘, 久田哲, 阿部利彦, 大森 守, 第3回SPS研究会講演要旨, 吳, 日本, (1998) 42.
14. 尾崎公洋, 小林慶三, 西尾敏幸, 松本章宏, 杉山 明, 日本金屬學會秋期大會講演概要, (1999) S5 · 17.
15. 大森 守, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 1055.
16. 柳澤 平, 第3回SPS研究会講演要旨, 吳, 日本, (1998) 20.
17. 富野壽和, 渡 浩, 近藤祥人, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 974.
18. 鷺見新一, 水谷芳樹, 米谷道夫, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 153.
19. 長柄毅一, 横田 勝, 野瀬正照, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 945.
20. 富野壽和, 近藤祥人, 勝村宗英, 東城哲朗, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 703.
21. 野瀬正照, 長柄毅一, 横田 勝, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 670.
22. 田和幸, 中村好寛, 高田 篤, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **107** (1999) 187.
23. 南口 誠, 丸山俊夫, 富野壽和, 日本金屬學會誌, **63** (1999) 917.
24. 洪性賢, 小澤 清, 日義雄, 粉体および粉末冶金, **42** (1995) 323.
25. 小柳 剛, 第3回SPS研究会講演要旨, 吳, 日本, (1998) 54
26. 小林慶三, 杉山 明, 尾崎公洋, 文 翠娥, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 554.
27. 嚴泰永, 朴容浩, 橋本 等, 鷺見新一, 阿部利彦, 渡 龍三, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 530.
28. 長柄毅一, 野瀬正照, 横田 勝, 佐治重典, 關原 博, 土肥義治, 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 1198.
29. 大森 守, 平井敏雄, *Materials Integration*, **12** (1999) 13.
30. 大森 守, 川原正和, 酒井廣隆, 大久保 昭, 平井敏雄, 粉体および粉末冶金, **41** (1994) 649.
31. 大塚愛子, 川崎 亮, 渡 龍三, 嚴泰永, 粉体および粉末冶金, **45**, **3** (1998) 220.
32. 宮本欽生, 林 君山, 山本雅章, 田中良平, 梅田一徳, 田中章浩, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 242.
33. 大森 守, 垣田 健, 大久保 昭, 平井敏雄, 日本金屬學會誌, **62** (1998) 986.
34. 杉山 明, 小林慶三, 尾崎公洋, 西尾敏幸, 松本章宏, 日本金屬學會誌, **62** (1998) 1082.
35. M. Omori, A. Okubo and T. Hirai, *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metall.*, **45** (1998) 216.
36. M. Omori, A. Okubo and T. Hirai, *Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan*, (1993) 935.
37. 近藤 功, 田中隆裕, 玉利信幸, *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **102** (1994) 505.
38. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondo, M. Kawahara and M. Tokita, *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **103** (1995) 740.
39. Y. Goto, M. Sasaki, K. Mukaida, M. Omori, A. Okubo, T. Hirai and T. Nagano, *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metall.*, **45** (1998) 1061.
40. T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsumi and M. Kawahara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 1046.
41. T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama and Y. Suyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 939.
42. L. Gao, Z. Shen, H. Miyamoto and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 1061.
43. 杉山重彰, 菅原 靖, 淺利孝一, 吉田 徹, 渥美太郎, 泰松 齊, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 1065.
44. 小島章伸, 水嶋隆夫, 牧野彰宏, 井上明久, 増本 健, 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 613.
45. 尾崎公洋, 小林慶三, 杉山 明, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 1126.
46. 吉田昌二, 水嶋隆夫, 牧野彰宏, 井上明久, 日本金屬學會誌, **63** (1999) 1097.
47. 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 大杉 功, 田一路, 西田勳夫, 日本金屬學會誌, **63** (1999) 1461.
48. 内田 浩, V. Crmko, 田中久男, 笠間昭夫, 逸見義男, 松原覺衛, 日本金屬學會誌, **63** (1999) 1454.
49. 大竹正壽, 磯部賢二, 小杉敏己, 土谷浩一, 梅本 實, 粉体および粉末冶金, **46** (1999) 746.
50. Z. Wang, M. Matsumoto, T. Abe, K. Oikawa, J. Qiu, T. Takagi and J. Tani, *Mater. Trans., JIM*, **40** (1999) 389.
51. 杉山 明, 小林慶三, 尾崎公洋, 松本章宏, 西尾敏幸, 草加勝司, 粉体および粉末冶金, **46** (1999) 648.
52. 女川 淳, 佐藤義行, 日本金屬學會誌, **63** (1999) 569.
53. Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado and H. Kageyama, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 853.
54. 杉山重彰, 淺利孝一, 泰松 齊, 粉体および粉末冶金, **46** (1999) 383.
55. 安川晶子, 南雲道彦, 日本金屬學會誌, **63** (1999) 822.
56. 鷺見新一, 水谷芳樹, 阿部利彦, 粉体および粉末冶金,

- 45 (1998) 915.
57. 杉山重彰, 菅原 靖, 木村光彦, 淺利孝一, 吉田 徹, 泰松 齊, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 675.
58. 長柄毅一, 横田 勝, 野瀬正照, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 169.
59. 鷺見新一, 水谷芳樹, 阿部利彦, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 1071.
60. 尾崎公洋, 小林慶三, 杉山 明, 西尾敏幸, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 1076.
61. 松井則男, 小林慶三, 杉山 明, 尾崎公洋, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 1081.
62. 阿江正徳, 市井一男, 大石敏雄, 吉田信裕, 小澤 守, 粉体および粉末冶金, **45** (1998) 1086.
63. 橋本 等, 佐藤 啓, Sundeep Chauhan, 阿部利彦, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 542.
64. 小林慶三, 尾崎公洋, 杉山 明, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 275.
65. 内野克哉, 池池谷明彦, 宮川亞夫, 金田英伯, 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 269.
66. 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 松吉弘喜, 日本金屬學會誌, **61** (1997) 311.
67. 松木一弘, 畑山東明, 柳澤 平, 日本金屬學會誌, **60** (1996) 301.
68. 嚴泰永, 朴容浩, 橋本 等, 鷺見新一, 渡 龍三, 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 438.
69. 加賀 壽, 古 和直, 明石 保, 田谷嘉浩, 鴨田秀一, 向井田健一, 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 1055.
70. 持丸敏昭, 新素材, **6** (1995) 42.
71. 伊勢 理, 女川 淳, 後藤隆夫, 石井信雄, 堀川孝志, 日本金屬學會誌, **59** (1995) 554.
72. 奥谷猛, 中田善徳, ニューセラミックス, **7** (1994) 33.
73. 石崎幸三, 南口 誠, ニューセラミックス, **7** (1994) 47.