

## Application of rate-controlled sintering into the study of sintering behavior of boron carbide

Hyukjae Lee<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-745, Korea

(Received December 15, 2014)

(Revised January 14, 2015)

(Accepted January 23, 2015)

**Abstract** Under rate-controlled sintering, furnace power is controlled to maintain a specific specimen contraction rate. This thermal processing method guarantees continuous process with a minimum thermal energy applied over time and makes it possible to control the density of the sintered body precisely. In this study, the rate-controlled sintering is applied to the sintering of  $B_4C$  in order to investigate how rate-controlled sintering variables can affect the sintering behavior and/or grain growth behavior of  $B_4C$  and how the results can be interpreted using sintering theories to draw an optimal sintering condition of the rate-controlled sintering. Further, the applicability of the rate-controlled sintering into the study for sintering of unknown materials is also considered.

**Key words** Rate-controlled sintering, Boron carbide, Dilatometer, Carbon additives

## 탄화붕소 소결 거동 연구를 위한 율속제어소결의 적용

이혁재<sup>†</sup>

안동대학교 신소재공학부, 안동, 760-745

(2014년 12월 15일 접수)

(2015년 1월 14일 심사완료)

(2015년 1월 23일 게재확정)

**요약** 율속제어소결은 소결 공정 중 실시간으로 측정되는 시편의 팽창/수축거동을 이용해 일정한 수축거동을 하도록 로의 파워를 조정하는 소결방법으로, 온도를 조절하기 위해 로의 파워를 제어하는 일반적인 소결에 비해 시편의 소결 과정을 세밀히 제어할 수 있으며, 특히 소결공정의 최적화를 이룰 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 탄화붕소의 소결에 율속제어소결을 적용해 각 공정변수의 조절에 따른 소결온도 및 입자성장의 변화를 조사하여 그 상관관계를 규명하고 이를 기존의 이론에 맞추어 해석함으로써 율속제어소결을 어떻게 소결공정 최적화에 이용할 수 있는지 그 가능성을 알아보았으며 이를 통해 향후 미지 소재의 소결공정에 율속제어공정을 어떻게 적용할 수 있는지 고찰해 보았다.

### 1. 서론

소결은 시작 분말들을 이용해 원하는 형상의 성형체를 만든 후, 로(furnace) 안에서 열처리를 통해 분말들 사이의 빈 공간이 제거된 치밀화된 미세구조를 가진 고밀도 소결체를 가지도록 만드는 공정으로, 분말 표면의 표면 에너지(surface energy) 감소를 그 구동력으로 한다[1, 2]. 소결 공정 시 분말들의 치밀화에 따라 성형체에 비해 수축된 소결체를 일반적으로 얻게 되는데 이는 분말 내부

에서 물질이동이 발생하여 분말 사이의 네킹(necking)을 이루고 성장하는데 기인한다. 만일 이때 necking 및 성장이 분말 내부가 아닌 분말 표면에서의 물질이동에 의해 이루어진다면 수축에 의한 치밀화대신 입자 크기만 커지는 조대화가 발생하며 이는 소결공정의 구동력인 표면에너지를 감소시켜 이 후 공정에서 소결의 진행을 저해해 높은 밀도의 소결체 구현을 어렵게 만든다. 그러므로 소결 공정 중 성형체의 수축 거동은 소결 공정이 어떻게 행해지고 있는가를 알려주는 중요한 지표가 된다 [1-3].

율속제어소결(rate-controlled sintering)은 in-situ dilatometer를 이용하여 소결 공정 중 일어나는 시편의 수축거동을 실시간으로 측정하면서 미리 정해둔

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-54-820-6272  
Fax: +82-54-820-6211  
E-mail: hlee@anu.ac.kr

시편의 수축 스케줄에 따라 시편의 수축이 일어나도록 로의 파워를 제어하는 것으로 일반적인 소결 공정에서 일정한 온도 스케줄에 맞추어 로의 파워를 제어하는 점이 다르다. 율속제어소결은 Palmour 등[4, 5]이 세라믹 소결공정의 최적화를 위해 처음 제안한 이후 컴퓨터를 이용한 제어장치의 등장으로 널리 쓰이게 되었다[6]. 율속제어소결에서는 특정 정도의 수축을 이루기 위한 최소한의 열에너지를 이용하기 때문에 최종 소결체에서 원하는 크기의 입자 성장 등을 추구할 시 가장 효율적인 소결 공정제어 방식이 될 수 있다는 점에서 다수의 소결 시스템에 도입되어 그 성능을 입증하였다[7, 8]. 특히 일정 수준의 소결을 원하는 경우 수축율에 따른 소결을 실시함으로써 정확하게 소결체의 밀도를 제어할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구의 목적은 율속제어소결을 소결이 쉽지 않은 소재의 소결에 적용하여 여러 가지 소결공정변수의 조절에 따른 소결 거동을 관찰하고 그 결과를 어떻게 해석하여 최적화된 소결 스케줄을 설계할 수 있는지에 대하여 조사하는 데 있다. 이를 위해 이전 연구에서[9] 고온 dilatometer를 장착한 흑연로를 이용해 소결을 시도한 바 있는 탄화붕소( $B_4C$ )를 대상 소재로 선택하였다. 탄화붕소는 강한 원자 결합력에 의한 낮은 가소성으로 인해 소결이 어려운 소재로 상압 소결의 경우 탄소를 첨가제로 사용하여야만 치밀화된 조직을 얻을 수 있는 소재이다. 이에 본 연구에서는 dilatometer에서 실시간으로 측정된 탄화붕소 시편의 수축거동을 이용해 율속제어소결을 행하였다. 율속제어소결에서 가능한 공정인자들을 바꾸어 가며 적용해 그에 따른 소결 중 온도 변화와 최종 소결체의 입자 크기를 조사한 후 그 결과를 기존에 알려진 이론을 이용해 해석하여 그 타당성을 확인하여 향후 미지 소재의 소결에 있어서 어떻게 율속제어소결을 이용할 수 있는지 그 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

평균 입자크기  $0.83 \mu\text{m}$ 의  $B_4C$ (HS, H.C. Starck, Germany) 분말과 페놀레진(phenolic resin, SP6877, schenectady, USA)을 아세톤 용액에 넣어 8시간 볼밀링을 행한 후, 건조한 분말을 다시  $-125$  mesh의 체를 이용해 걸러내 몰드에 넣어  $200 \text{ MPa}$ 의 일축 압력을 가해  $5 \text{ mm}$  높이와  $6.4 \text{ mm}$  직경을 가진 원통형 시편으로 성형하였다. 페놀레진은 고온에서 분해되어  $40 \text{ wt\%}$ 의 탄소를 생성하므로 전체적으로  $3 \text{ wt\%}$ 의 탄소를 도핑하는 효과를 주도록 첨가하였다. 탄소를 도핑하지 않은 순수

한 탄화붕소 시편을 위해서는 페놀레진을 첨가하지 않고 바로 체질을 통해 걸러낸 탄화붕소 분말을 가지고 성형체를 만들었다. 성형 후 그린(green) 밀도는 이론밀도의  $67 \%$  정도가 되었다. 성형체는 dilatometer가 장착된 흑연로에 넣어 미리 정한 율속제어소결 스케줄에 따라 He 분위기 하에서 소결을 행하였다.

소결이 완료된 후 소결체의 입자크기를 측정하기 위해 소결체는  $45, 15, 9 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 디스크를 이용해 연마를 한 후, 다시  $3, 1 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트를 이용해 미세연마를 하여 거울 같은 표면을 만들었다. 연마된 시편에  $1 \%$  KOH 용액에서  $0.03 \text{ A/cm}^2$ 의 전류로 전해 에칭(electrolytic etching)을 하여 입계를 볼 수 있게 한 후 현미경 사진 위에서 임의로  $1000$ 개의 선을 그어 linear intercept method를 이용해 입자의 평균 크기를 구하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 구하였다.

### 2.2. 율속제어소결

본 연구에서 사용한 dilatometer의 자세한 구성은 이전 연구에서 찾아 볼 수 있으며[9] Fig. 1에 기본적인 개요를 나타내었다. 흑연로의 위 부분에 두 개의 흑연 푸시로드(pushrod)를 이용한 dilatometer를 장착하였으며 푸시로드(pushrod)들은 흑연로 중앙의 샘플홀더(sample holder)까지 길게 내려와 있다. 이 중 표준 푸시로드(reference pushrod)는 시편이 있는 샘플 홀더의 바닥에 접촉하고, 샘플 푸시로드(sample pushrod)는 시편의 윗

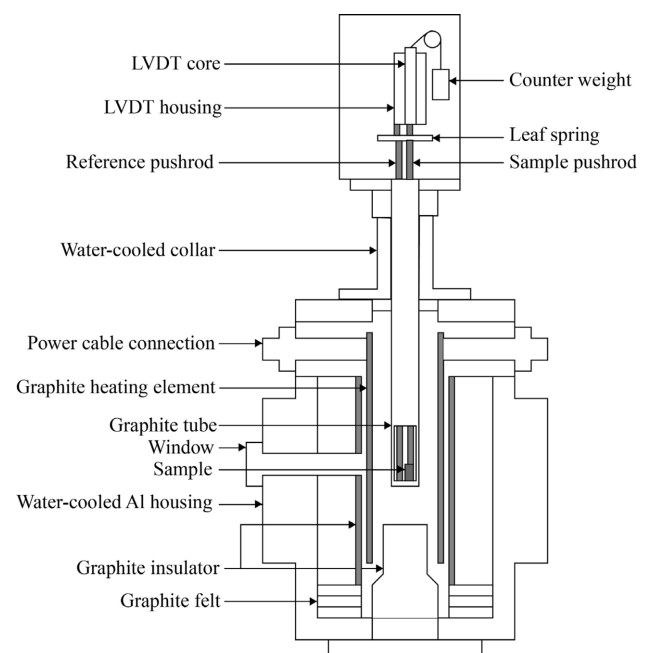


Fig. 1. Schematics of the high temperature dilatometer [9].

부분에 직접 접촉해 시편의 크기가 수축/팽창에 의해 변함에 따라 sample pushrod가 움직이게 된다. Reference pushrod에 대한 sample pushrod의 상대적인 위치는 LVDT (Linear Variable Differential Transducer)를 이용해 측정할 수 있으며 이를 가지고 시편의 수축/팽창을 실시간으로 관찰할 수 있게 된다. 이렇게 관찰한 시편의 수축/팽창율은 컴퓨터 제어장치로 들어가 자체적으로 만든 알고리즘에 의해 로의 파워를 제어하는데 이용된다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 율속제어소결의 일반적인 온도-수축 거동을 보이고 있다. 소결 초기의 저온 구간에서는 소결에 의한 수축보다 열팽창에 의한 팽창이 더 크므로 시편의 수축을 이용해 로의 파워를 제어하는 것이 불가능하여 상온에서부터 50°C/min의 속도를 가지고 로의 온도를 올리다 소결에 의한 시편의 수축이 처음으로 측정되는 순간 율속제어소결로 넘어간다(Fig. 2에서 RCS Start). 율속제어소결 중 로의 파워는 미리 정해진 시편의 수축속도(%/min)를 따라가도록 로의 파워를 제어하게 된다. 소결 공정 중 시편은 소결에 따른 수축과 열팽창에 따른 팽창을 동시에 경험하게 되며 측정되는 시편의 팽창/수축은 이 두 가지 요소를 모두 가지고 있다. 그러므로 이를 보정해 시편의 수축 정보만을 얻기 위해 완전 소결된 탄화붕소의 각 온도에 따른 팽창율을 미리 측정 후 그 값을 가지고 실제 율속제어소결 중 측정된 시편의 수축/팽창 값(measured expansion)을 보정하였으며 그 값이 Fig. 2에서 보이는 보정팽창(corrected expansion) 값이

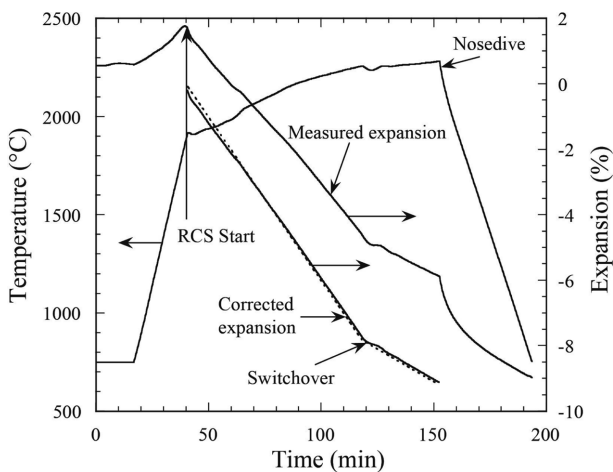


Fig. 2. Dimensional changes and temperature profiles of a typical rate-controlled sintering experiment with a 0.1%/min first zone RCS rate, a 0.04%/min second zone RCS rate, and a switchover point of 85% of total allowed shrinkage. The dotted line corresponds to the setpoint shrinkage rate.

다. 흑연로의 파워는 corrected expansion이 미리 정해진 수축 스케줄을 따라 가도록 제어 하였다.

율속제어소결은 빠른 수축속도를 가진 첫 번째 구간과 보다 느린 수축속도를 가진 두 번째 구간으로 나누어 시행되었는데 이는 소결 초기에는 시편이 급격히 수축하고 소결의 후반부에서는 수축이 느리게 이루어지는 것을 고려한 것이다. Fig. 2에서 첫 번째 구간의 수축속도(first zone RCS rate)는 0.1%/min으로 율속제어소결이 시작된 직후부터 적용된다. 보다 느린 0.04%/min의 두 번째 구간 수축속도(second zone RCS rate)는 전환시점(switchover)으로 정해놓은 전체 수축율의 85% 지점에서 일어나게 되며, 이후 미리 정해놓은 최종 수축율까지 시편의 소결이 행해진다. 시편의 수축이 최종 수축율에 도달하면 그 시점의 온도에서 100°C를 급격히 떨어뜨려(nosedive) 더 이상의 소결이 이루어지지 않도록 하여 실험한 모든 시편이 소결 온도 및 수축 속도에 상관없이 같은 소결밀도를 유지하도록 하였다. 소결이 끝나는 최종 수축율은

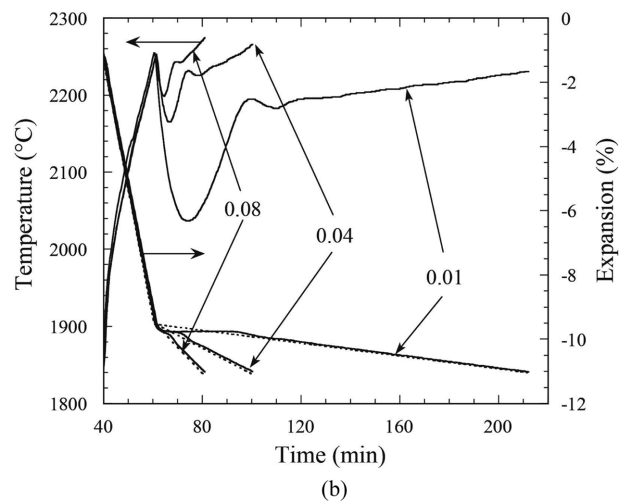
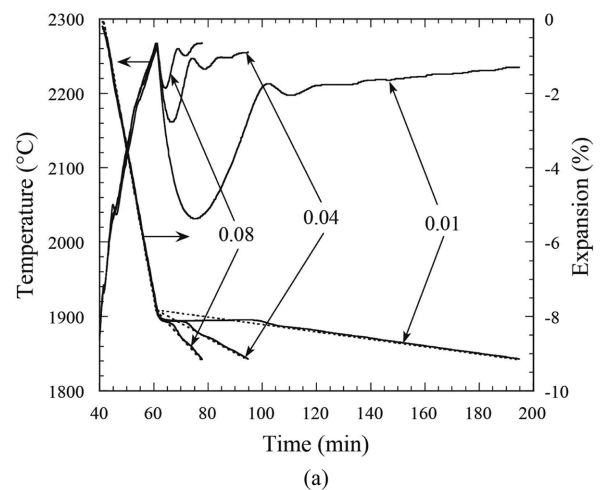


Fig. 3. Corrected specimen shrinkage (lower curves) and temperature profiles of undoped (a) and 3 wt% carbon-doped samples (b) with varying second zone rates. The first zone rates were fixed at 0.4%/min.

보정된 팽창(corrected expansion)이 최초 시편 길이의  $-9.1\%$ (도핑되지 않은 시편)와  $-11.2\%$ (탄소 도핑 시편)로 고정하였으며 이 값은 선행 실험을 통해 각 시편이 소결될 수 있는 최대 밀도 및 수축율을 측정된 결과로 각각 이론밀도의  $90\%$ (도핑되지 않은 시편)와  $97\%$ (탄소 도핑 시편)에 해당하는 밀도를 소결체가 가지도록 한다[9]. 이와 같이 여러 조건 하에 있는 시편들을 하나의 소결정도 혹은 수축율에 도달하도록 소결한 후, 즉 같은 소결정도 하에서 소결체의 특성을 비교할 수 있는 것이 율속제어소결의 큰 특징이라 할 수 있다.

Fig. 3은 첫 번째 구간의 율속은 그대로 두고( $0.4\%/min$ ) 두 번째 구간의 율속을  $0.01, 0.04, 0.08\%/min$ 로 변화시켰을 때 각각의 온도-수축 거동을 보이고 있다. 가장 빠른 두 번째 구간의 율속을 적용할 경우( $0.08\%/min$ ) 소결종료온도( $-9.1$  또는  $-11.2\%$  수축율에 도달했을 때의 온도)가 가장 낮은 두 번째 구간의 율속에 ( $0.01\%/min$ ) 비해  $30\sim 50^\circ C$  정도 높은 것을 볼 수 있으며, 이는 빠른 율속을 적용 시 전체 소결 시간의 감소로 인한 열에너지가 보충되어야 하기 때문이라 볼 수 있다. Table 1에는 여러 율속제어소결 스케줄에 따른 소결체의 평균입자크기와 소결에 따른 무게 감소를 나타내고 있다. 전반적으로 두 번째 구간의 율속변화에 따른 입자 크기의 변화는 그리 크지 않은 것을 알 수 있다. 탄소가 도핑되어 있지 않은 시편에서의 무게 감소는  $4.6\sim 4.7\%$  정도이고 탄소가 도핑된 시편은  $\sim 7.5\%$  정도의 무게 감소를 보이고 있어 탄소가 도핑된 시편의 무게 감소가 큰 것을 알 수 있는데, 이는 탄소가 도핑된 시편에는 페놀레진(phenolic resin)의 분해에 의한 무게 감소가 포함되어 있기 때문이다. Fig. 4의 누적입도분포곡선을 보면 최종 입자의 크기는 1에서  $7\mu m$  정도이며 전체 입자 중  $50\%$ 가  $2\mu m$ 보다 작음을 알 수 있다. 각 경우에서 크기가 작은 입자들의 분포에서는 율속제어소결 스케줄에 따른 변화가 거의 없음을 보여주며  $2\mu m$  이상의 입자들의 분포에서는 탄소도핑이 되어 있지 않은 시편이 보다 조

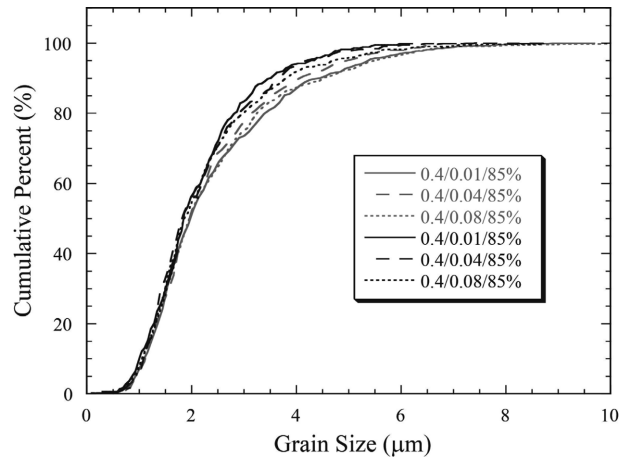


Fig. 4. Grain size distribution for varying second zone RCS rates. Red curves correspond to undoped samples and black curves correspond to carbon-doped samples.

대화 되어 있음을 보인다.

Fig. 5는 첫 번째 구간의 율속을 변화시켰을 때( $0.1, 0.4, 0.7\%/min$ ) 온도-수축 거동을 보이고 있다. 빠른 첫 번째 구간의 율속을 적용한 경우 탄소 도핑된 시편에선 전체 소결 시간의 감소에 따른 높은 소결종료온도를 보이고 있다. 그러나 탄소가 도핑되지 않은 시편의 경우 빠른 첫 번째 구간의 율속을 적용했을 때 가장 느린 율속을 적용한 경우에 비해  $\sim 40^\circ C$  정도 낮은 소결종료온도를 보이고 있으며, 평균입자크기도 빠른 율속을 적용했을 때 더 작아지는 경향을 보이고 있다(Table 1). Fig. 6의 누적입도분포에서도 탄소가 도핑된 시편의 경우 각 스케줄에 따른 변화가 상대적으로 적지만 탄소 도핑이 안된 시편은 낮은 속도의 첫 번째 율속을 적용한 경우에 매우 조대한 입자 분포를 이루고 있다. 또한 소결 시 무게 감소 또한 탄소가 도핑되어 있지 않은 시편에서 가장 빠른 율속과 가장 느린 율속을 적용했을 시의 차이가  $0.86\%$ 에 달해 앞서 본 두 번째 구간의 율속변화에 따른 무게 감소에 비해 그 차이가 매우 큰 것을 알 수 있

Table 1

Grain sizes and weight loss after different heating schedules. Undoped samples were sintered up to  $90\%$  of theoretical density and carbon-doped samples were sintered up to  $97\%$  of theoretical density

RCS schedule first/ second/switch over	Average grain size ( $\mu m$ )		Weight loss (%)	
	Undoped $B_4C$	Doped $B_4C$	Undoped $B_4C$	Doped $B_4C$
0.4/0.01/85 %	2.42 ( $\pm 0.62$ )	2.11 ( $\pm 0.49$ )	4.67	7.49
0.4/0.04/85 %	2.32 ( $\pm 0.59$ )	2.17 ( $\pm 0.52$ )	4.60	7.47
0.4/0.08/85 %	2.42 ( $\pm 0.73$ )	2.22 ( $\pm 0.55$ )	4.72	7.56
0.1/0.04/85 %	2.92 ( $\pm 0.81$ )	2.23 ( $\pm 0.60$ )	5.56	7.51
0.4/0.04/85 %	2.32 ( $\pm 0.59$ )	2.17 ( $\pm 0.52$ )	4.60	7.47
0.7/0.04/85 %	2.27 ( $\pm 0.63$ )	2.28 ( $\pm 0.46$ )	4.70	7.24
0.4/0.04/65 %	2.79 ( $\pm 0.69$ )	2.28 ( $\pm 0.60$ )	5.20	7.28
0.4/0.04/75 %	2.48 ( $\pm 0.50$ )	2.23 ( $\pm 0.56$ )	5.18	7.39
0.4/0.04/85 %	2.32 ( $\pm 0.59$ )	2.17 ( $\pm 0.52$ )	4.60	7.47

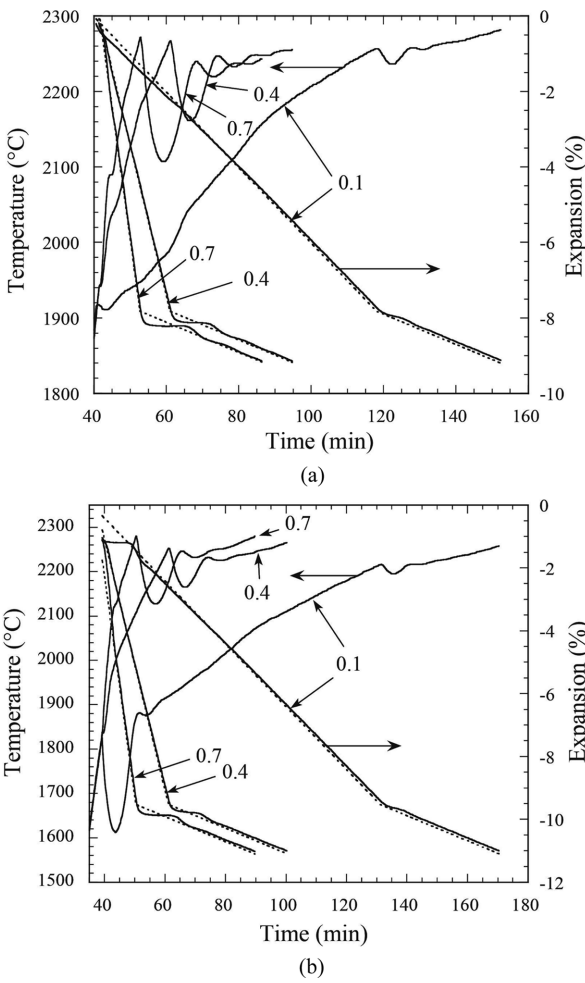


Fig. 5. RCS profiles of undoped (a) and 3 wt% carbon-doped samples (b) with varying first zone rates. The second zone rates were fixed at 0.04 %/min.

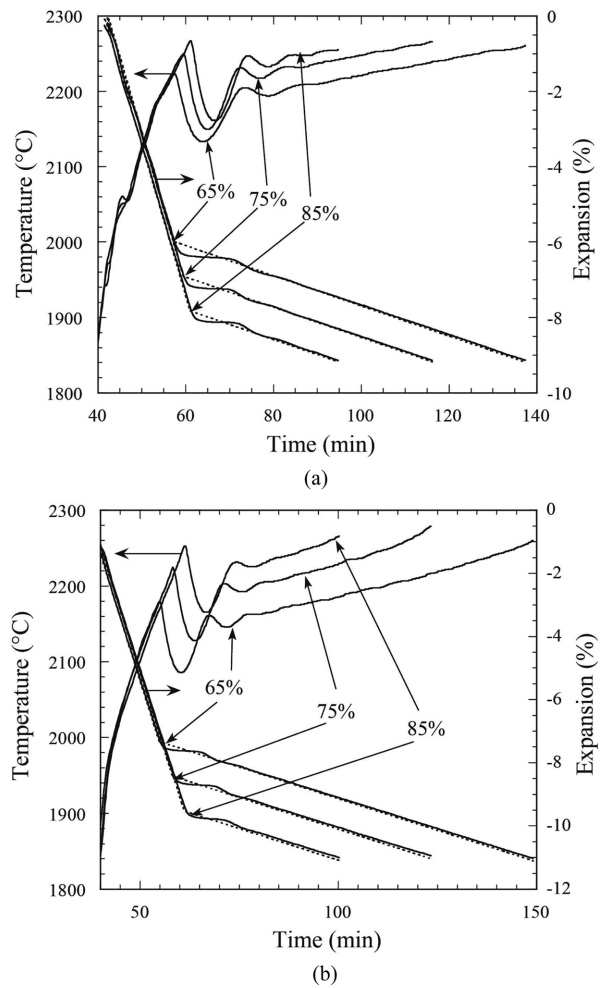


Fig. 7. RCS traces of undoped (a) and 3 wt% carbon-doped samples (b) with varying switchover points between first and zone rates. The first and second zone rates were fixed at 0.4 %/min and 0.04 %/min, respectively.

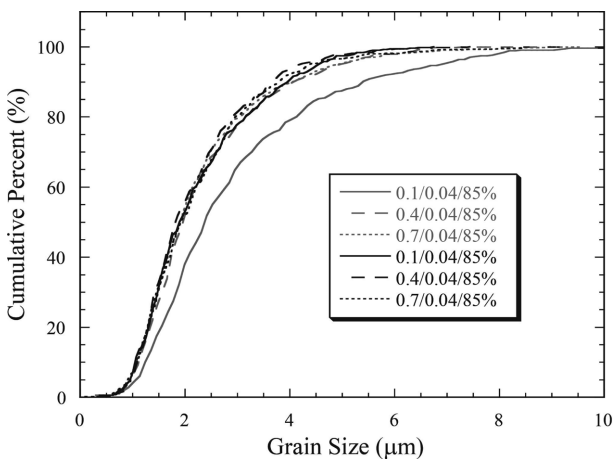


Fig. 6. Grain size distribution for varying first zone RCS rates. Red curves correspond to undoped samples and black curves correspond to carbon-doped samples.

다. 반면 탄소 도핑된 시편은 각 스케줄에 따른 무게 감소가 상대적으로 적다.

Fig. 7은 첫 번째 구간(0.4%/min)과 두 번째 구간(0.04%/min) 사이의 전환시점을 각각 65%, 75%, 85%로 했을 때의 온도-수축 거동을 보여준다. 소결종료온도는 탄소가 도핑된 시편에서는 전환시점이 빠를수록, 탄소가 도핑되지 않은 시편에서는 전환시점이 늦을수록 낮은 온도를 보여준다. 전반적으로 평균입자크기는 빠른 전환시점을 가질수록 커지는 경향을 보이나 Fig. 8에서 보듯이 탄소가 도핑되지 않은 시편은 각 스케줄에 따른 입자크기의 차이가 더욱 크고 빠른 전환시점에 따라 매우 큰 입자들이 넓은 분포를 갖고 있음을 보인다. 소결에 따른 무게 감소는 탄소가 도핑되지 않을 경우에는 빠른 전환시점의 경우 크나, 탄소 도핑시편에서는 반대의 경향을 보인다.

지금까지 결과를 분석해 보면 두 번째 구간의 율속을 변화 시킬 경우 소결종료온도는 예측 가능한 바와 같이 짧은 소결시간에 따른 부족한 열에너지를 충족시키기 위해 율속이 빠를수록 올라가는 경향을 보이며 입자크기분

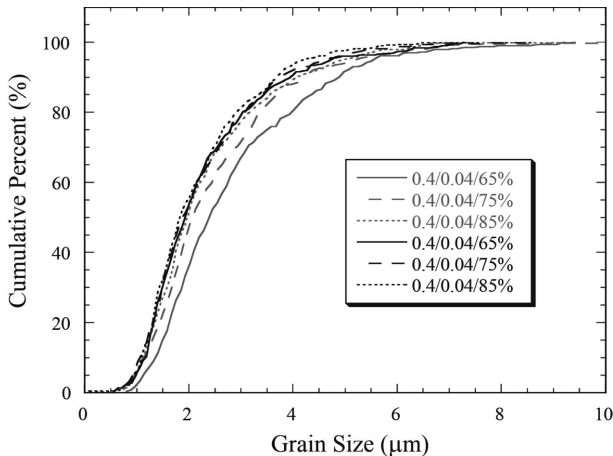


Fig. 8. Grain size distribution from changing switchover points. Red curves correspond to undoped samples and black curves correspond to carbon-doped samples.

포는 전반적으로 큰 변화는 보이지 않는다. 반면 첫 번째 구간의 율속을 변화 시킬 경우 탄소가 도핑된 시편은 앞서 본 바와 같이 율속이 빨라짐에 따라 소결종료온도가 증가하며 각 율속에 따른 입자크기의 변화는 그리 심하지 않는 경향을 보이거나 탄소가 도핑되지 않은 순수한 탄화붕소 시편은 첫 번째 구간의 율속이 느릴수록 소결종료온도가 증가하고 입자의 크기 또한 매우 커지는 경향을 보이고 있다. 이는 결국 같은 수준의 소결을 달성하는 데 있어 탄소가 도핑되지 않은 시편의 경우 첫 번째 구간의 율속이 두 번째 구간의 율속에 비해 전체 소결 공정에 끼치는 영향이 매우 크고 첫 번째 구간의 율속이 느릴수록 소결이 어려워져 소결종료온도가 상승함을 의미한다. 또한 입자크기의 변화가 첫 번째 구간의 율속 변화에서 주로 나타나는 것으로 보아 소결공정의 초반부에 급격한 조대화가 일어난다고 생각할 수 있다. 이 경우 첫 번째 구간의 율속이 느려 저온에서 머무는 시간이 길어짐에 따라 심화된 조대화는 전체 분말의 표면에너지가 소모시켜 목적하는 최종 소결밀도(수축율)에 도달하기 위해선 더욱 높은 온도가 필요하게 된다.

그러나 탄소가 도핑된 시편의 경우 첫 번째 구간의 율속 변화에 따른 전반적인 소결 거동이나 입자크기 분포가 둔감함을 보이고 있다. 이는 앞서 언급한 소결공정 초기의 입자 조대화가 상대적으로 일어나지 않는다는 점을 시사하며 그 차이를 보이는 것은 첨가된 탄소라 할 수 있다. 이전 연구에서 제시된 바에 따르면[10] 탄화붕소의 소결을 방해하는 가장 주된 요인은 산화붕소( $B_2O_3$ )이다. 산화붕소는 탄화붕소 분말의 표면에 존재하는 붕산( $H_3BO_3$ )이 고온에서 분해됨에 따라 생성되어 탄화붕소의 표면에 코팅되어 있으면서 각 탄화붕소입자의 직접적인 접촉을 막아 저온에서의 소결을 방해한다.  $\sim 1870^\circ C$  이상의 온도에서는 산화붕소가 기체화 되면서 탄화붕소의 소결

및 수축이 일어나나  $BO$ 와  $CO$ 의 급격한 생성과 더불어 [11] 탄화붕소의 증발-응축 기구(evaporation-condensation mechanism)에 의해 입자의 조대화가 동시에 일어나게 되어 이후의 소결 시 필요한 구동에너지를 감소시켜 높은 밀도의 소결을 어렵게 만든다[10]. 이러한 이유로 탄소가 도핑되지 않은 시편에서는 낮은 온도에서 머무는 시간이 길수록(첫 번째 구간의 속도가 느리거나 첫 번째 구간과 두 번째 구간 사이의 전환시점이 빠를수록) 최종 소결체의 입자크기와 무게감소가 증가된다고 설명할 수 있다.

반면 탄소가 도핑된 시편에서 소결온도 보다 매우 낮은 온도에서 탄소가 산화붕소와 반응하여( $6C + 2B_2O_3 = B_4C + 6CO$ ) 탄화붕소 표면에서 효과적으로 산화붕소를 제거하게 된다. 이에 따라 소결 스케줄에 따른 소결종료 온도나 소결체에서의 입자 크기, 무게 감소에 큰 편차가 없다고 생각할 수 있다.

본 연구에서는 탄화붕소의 소결에 율속제어소결을 시범적으로 적용해 보았으며 그 결과로 저온에서 머무는 속도를 최소화 할 때 순수한 탄화붕소의 소결을 극대화할 수 있었으며 이 결과는 그대로 일반적인 소결 스케줄을 세울 때 참고할 수 있을 것이다. 이러한 점에서 율속 제어소결은 각 소결 단계에서 실제 소결활동 혹은 시편의 수축을 제어함으로써 소결을 방해하는 요인을 파악하고 이를 회피하는 최적 소결 스케줄을 세우는데 있어 최소한의 실험을 통해 최고의 효과를 줄 수 있을 것이고 특히 일반적으로 소결이 쉽지 않은 공융결합을 가지고 있는 재료 시스템에서 큰 효과를 보일 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 탄화붕소의 소결에 고온 딜라토미터를 이용한 율속제어소결을 적용하였으며 이를 통해 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 고온 딜라토미터와, 보정 팽창율, nosedive 등을 컴퓨터 알고리즘으로 구현한 결과 탄화붕소의 율속제어소결을 완벽히 구현할 수 있었다.
- 2) 순수한 탄화붕소의 경우 첫 번째 구간의 율속 변화에 따라 소결종료온도, 소결체의 입자크기, 무게 감소에 큰 변화가 있었으며 이는 저온구간에서 산화붕소의 증발에 의한 조대화로 인한 것으로 생각된다.
- 3) 탄소가 첨가된 탄화붕소의 경우 율속제어소결 스케줄의 변화에 따른 소결거동에 큰 차이가 없으며 이는 탄소가 저온에서 산화붕소를 효과적으로 제거한 까닭이라 볼 수 있다.
- 4) 율속제어소결은 소결이 쉽지 않은 재료시스템에서 각 소결 단계에서 실제 소결활동 혹은 시편의 수축을 제

어함으로써 소결을 방해하는 요인을 파악하고 이를 회피하는 최적 소결 스케줄을 구현할 수 있게 해 줄 것으로 기대된다.

## 감사의 글

이 논문은 2012년도 안동대학교 특별연구지원사업에 의하여 연구되었음.

## References

- [ 1 ] R.M. German, "Sintering theory and practice" (John Wiley & Sons, New York, 1996) p. 67.
- [ 2 ] T.-S. Jun, N.-H. Park, D.-S. So, J.-W. Lee, H.-S. Lim, H. Ham and K.B. Shim, "Synthesis of graphene nanosheet without catalysts and substrates using fullerene and spark plasma sintering process", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 27.
- [ 3 ] W.D. Kingert, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1976) p. 351.
- [ 4 ] H. Palmour III, "Rate controlled sintering of a white-ware porcelain", *Ceram. Engr. Sci.* 7 (1986) 7203.
- [ 5 ] M.L. Huckabee, M.J. Paisley, R.L. Russell and H. Palmour III, "RCS-taking in the mystery out of densification profiles", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 73 (1994) 73.
- [ 6 ] G. Agarwal and R.F. Speyer, "Effect of rate controlled sintering on microstructure and electrical properties of ZnO doped with bismuth and antimony oxides", *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2447.
- [ 7 ] B.S. Chiou, C.M. Koh and J.G. Duh, "The influence of firing profiles and additives on the PTCR effect and microstructure of BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3893.
- [ 8 ] A.V. Ragulya, "Rate-controlled synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder", *Nanostructured Mater.* 10 (1998) 349.
- [ 9 ] H. Lee, B. Kim and T. Chung, "A study of the sintering behavior of boron carbide using in-situ high temperature dilatometer", *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 21 (2014) 102.
- [ 10 ] H. Lee and R.F. Speyer, "Pressureless sintering of boron carbide", *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1468.
- [ 11 ] S.L. Dole, S. Prochazka and R.H. Doremus, "Microstructural coarsening during sintering of boron carbide", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 958.