

The effect of grain shape on grain growth behavior of oxide system during liquid phase sintering

Dong-Hee Cho and Sang-Yeup Park[†]

Dept. of Ceramic Engineering, Kangnung National University, Kangwondo 210-702, Korea

(Received January 19, 2001)

Abstract The effect of grain shape on the grain growth behavior of oxide system was investigated as a function of liquid content during liquid phase sintering. As a model system, the solid grains of Al_2O_3 and MgO were selected during liquid phase sintering, i.e. faceted shape of Al_2O_3 in $CaAl_2Si_2O_8$ liquid phase and spherical shape of MgO in $CaMgSiO_4$ liquid phase. The average grain size of MgO with spherical shape was decreased with increasing the liquid phase content, whereas that of Al_2O_3 with faceted shape was independent of liquid phase content. In the case of Al_2O_3 grains with faceted shape, which interfaces are expected to be atomically flat, are likely to grow by the interfacial reaction controlled process. Whereas, in the case of MgO grains with spherical shape, which interface are expected to be atomically rough, are likely to grow by the diffusion controlled process.

산화물계의 액상소결에서 입자 형상이 입자성장 거동에 미치는 영향

조동희, 박상엽[†]

강릉대학교 세라믹공학과, 강원, 210-702

(2001년 1월 19일 접수)

요 약 산화물계의 액상소결시 액상량을 변수로 하여 입자형상이 입자성장 거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 산화물계 모델로 구형입자의 경우는 $MgO/CaMgSiO_4$ 계를 선택하였으며, 각진입자의 경우는 $Al_2O_3/CaAl_2Si_2O_8$ 계를 선택하였다. 구형입자인 MgO의 경우 액상량 증가에 따라 입자크기가 감소하였으나, 각진입자인 Al_2O_3 의 경우 액상량과 무관하게 일정한 입자크기를 나타내었다. 따라서, 액상소결시 평활한 고상/액상계면을 지닐 것으로 예상되는 각진 Al_2O_3 입자의 경우는 계면지배과정에 의해 성장하는 반면, 거친 고상/액상계면을 지닐 것으로 예상되는 구형 MgO입자의 경우는 확산지배과정에 의해 성장하였다.

1. 서 론

액상소결시 입자성장 이론은 고상입자 용해도가 입자반경에 의존한다는 Gibbs-Thomson식을 기초로 하여 액상기질 내에서 크기가 작은 고상입자는 용해되어 큰 고상입자에 석출된다는 Ostwald ripening으로 설명된다[1]. Ostwald ripening은 입자성장이 액상내 원자의 확산속도에 의해 지배된다는 Lifshitz와 Slyozov의 견해와 고상입자 계면에서의 반응속도에 의해 입자성장이 지배된다는 Wagner의 견해를 통합한 LSW이론으로 수식적으로 설명되고 있다[2, 3].

액상소결시 입자성장 거동은 주로 금속계에서 연구가 되

어왔으며, 세라믹계의 액상소결에 관한 입자성장 거동 연구는 제한적이다[4, 5]. 이는 금속의 경우 계면구조가 거친 계면(rough interface)으로 되어 입자형상이 구형을 지닌 반면 세라믹계에서는 계면구조가 평활한 계면(smooth interface)로 구성되어 결정면에 따라 각각 다른 이방성 계면에너지를 지닌 각진 입자형상을 나타내기 때문이다. 따라서, 거친 계면을 지닌 금속계에서는 LSW 이론에 따른 입자성장 거동을 분석시 오류가 상대적으로 적은 반면 평활한 계면을 지닌 세라믹계에서는 입자성장 거동 분석시 상대적으로 많은 오류를 지니고 있다. 현재까지 평활한 계면을 지닌 각진 입자계에서 입자성장 기구를 밝히기 위한 연구는 Sialon계[5]와 탄화물-금속과 같은 초경합금계인 WC/Co, TaC/Co계에서 제한적으로 진행되었으나[6, 7], 산화물계에 대한 연구는 부족한 실정이다[8]. 이러한 이유로 는 각진 입자계에 대한 입자성장의 이해가 최근에 이루어

[†]Corresponding author

Tel: 82-33-640-2363

Fax: 82-33-640-2244

E-mail: sypark@knusun.kangnung.ac.kr

지고 있으며 각진 입자를 지닌 세라믹스의 경우 일반적으로 난소결성이므로 상압소결보다는 가압소결을 주로 응용하였기 때문으로 판단된다.

액상소결시 LSW이론에 따라 입자성장 거동을 규명하는 방법은 입자성장시 입자반경에 대한 시간의 지수를 결정하여 구분하는 방법이다[6]. 그러나 실제 액상소결체의 미세구조 분석시에 입자성장 지수는 정확한 정수 값을 얻기 어려우며 지수값의 변화폭은 LSW이론에서 예측되는 값과 다르게 나올수 있다. 따라서 지수값에 의해 입자성장 기구를 규명하는 것보다는 액상량 변화에 따른 입자크기 변화를 통해 입자성장 기구를 규명하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 즉, 확산제이 성장시 액상량의 증가는 입자간의 확산거리를 증가시킴으로 액상량의 증가시 입자성장속도 감소가 예상되는 반면 제어 성장시에는 확산거리 보다는 계면에서의 반응속도에 의존함으로 액상량의 변화시 균일한 입자성장 속도를 예상할 수 있다.

본 연구에서는 산화물계의 액상소결시 입자형상이 입자성장거동에 미치는 영향을 액상량 변화를 통해 분석하고자 하였다. 산화물계에서는 일반적으로 각진 입자형상을 지닌 경우가 많으므로 대표적인 계로 $Al_2O_3/CaAl_2Si_2O_8$ 계를 선택하였으며 구형 입자형상을 지닌 대표적인 계로 $MgO/CaMgSiO_4$ 계를 선택하였다. 이러한 두 산화물계의 액상소결시 소결온도, 소결시간 및 액상량을 변화하여 LSW 이론에서 제시된 확산제이 성장과 계면제이 성장을 계면구조를 근거로 하여 입자성장 거동에 미치는 입자형상의 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 조성

2.1.1. $MgO/CaMgSiO_4$ 계

본실험에 사용된 원료 분말은 MgO , $CaCO_3$, SiO_2 였으며, $CaMgSiO_4$ 는 MgO , $CaCO_3$, SiO_2 분말을 몰비로 1:1:1로 혼합하여 ball-mill에서 48시간 동안 혼합하여 성형한후 $1400^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하여 제조하였다. 액상량 변화는 MgO 분말에 첨가되는 $CaMgSiO_4$ 분말의 부피분율을 기준으로 하여 첨가한 후 24시간 동안 ball-milling하였다.

2.1.2. $Al_2O_3/CaAl_2Si_2O_8$ 계

본실험에 사용된 원료 분말은 Al_2O_3 , $CaCO_3$, SiO_2 였으며, Anorthite($CaAl_2Si_2O_8$)는 Al_2O_3 , $CaCO_3$, SiO_2 분말을 몰비로 1:1:2로 혼합하여 ball-mill에서 48시간 동안 혼합한후 성형한후 $1450^\circ C$ 에서 5시간 동안 하소하여 제조하였다. 액상량 변화는 Al_2O_3 분말에 첨가되는 anorthite

분말의 부피분율을 기준으로 하여 첨가한 후 24시간 동안 ball-milling 하였다.

2.2. 시편제작 및 미세구조 관찰

두 종류의 시편들은 ball-milling후 직경 10 mm 몰드에 서 프레스를 사용하여 낮은 압력으로 1차 성형한후 1.5 ton/cm^2 으로 정수압 성형하였다. 성형된 시편들은 대기중에서 $1600^\circ C$ 소결온도에서 소결시간을 변화하여 각각 소결하였다. 소결시 가열 및 냉각속도는 $10^\circ C/\text{min}$ 으로 일정하게 하였으며, 소결시 액상의 손실을 막기위하여 백금도가니를 사용하였다. 소결된 시편은 $1 \mu m$ 까지 다이아몬드 paste를 사용하여 순차적으로 미세 연마한후 에칭하였다. 시편의 에칭으로 화학적 방법과 열적 방법을 동시에 이용하였다. 이는 화학적인 방법을 사용할 경우 액상과 고상 입자간의 계면을 명확히 구분할수 있는 장점이 있으나 고상입자간의 계면을 확인할수 없으므로, 열간에칭법에 의하여 고상입자간의 계면을 명확히 관찰할 수 있도록 하였다. 화학 에칭방법은 끓는 인산(H_3PO_4)에서 30초간 하였으며, 열간에칭은 $1400^\circ C$ 에서 30분간 행하였다. 시편의 미세구조 관찰은 광학 현미경과 전자주사 현미경(SEM, LEO 420)을 사용하였으며 입자크기 분석은 image analyser(Buhler Opnomet 3)를 이용하여 Feret경을 기준으로 하여 계산한 후 평균 입자 크기를 구하였다. 입자크기 측정은 1000~1500개의 입자들을 기준으로 하여 digital image processing 방법으로 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 구형입자를 지닌 $MgO/CaMgSiO_4$ 계

Fig. 1은 소결시간에 따른 MgO 의 입자성장 속도의 관

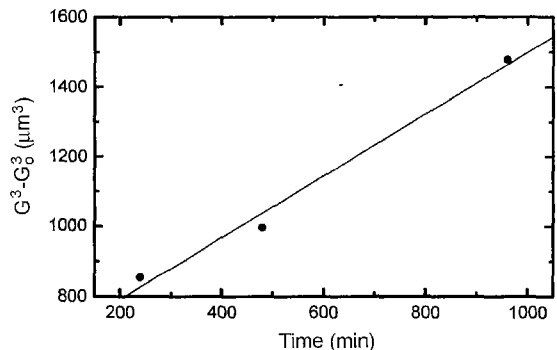


Fig. 1. Grain growth behavior of MgO as a function of sintering time. Specimens with 50 vol% liquid content were sintered at $1600^\circ C$.

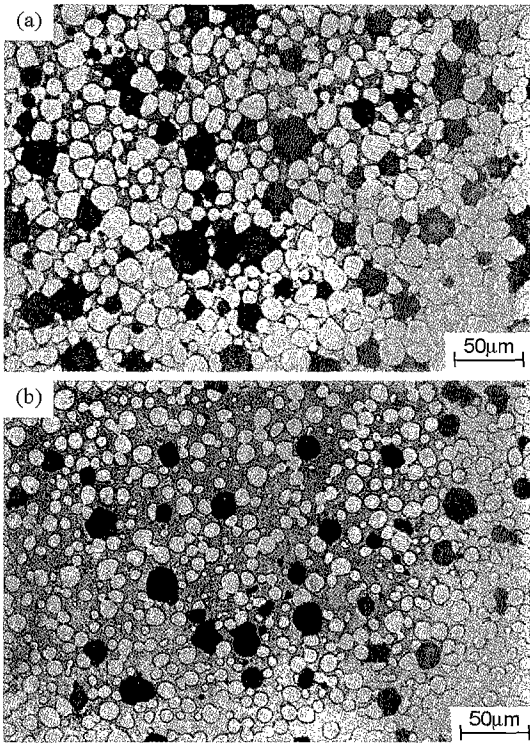


Fig. 2. SEM Micrographs of MgO/CaMgSiO₄ sintered at 1600°C for 16 h; (a) 20 vol% CMS, (b) 50 vol% CMS.

계를 나타내는 그림으로, MgO의 입자성장 거동은 소결시간에 따라 증가하며 입자성장지수(n)는 3으로 LSW이론에서 예측된 확산 지배 입자성장 거동을 나타내고 있다. 따라서, 이러한 MgO의 액상소결에 따른 입자성장 거동의 결과는 LSW이론에서 제시된 입자성장식을 통한 액상량에 따른 입자모양 및 크기 변화를 조사할 수 있는 실험적인 근거를 제시하는 것이다.

Fig. 2의 미세구조와 이를 분석한 Fig. 3의 결과를 보면 등근 입자모양을 지닌 MgO/CaMgSiO₄계에서는 액상량 증가에 따라 입자크기가 감소한다. 이는 LSW이론에 의한 다음 식에서의 입자성장 속도상수 K_D가 액상량 ϕ와 온도 T를 변수로 지니고 있기 때문으로 판단된다.

$$r^3 - r_0^3 = K_D(\phi, T) \cdot t \quad (1)$$

여기서, 입자성장 속도상수 K_D를 보다 자세히 표시하면 다음식과 같이 확산계수 D, 고상/액상 계면에너지 γ_{SL}, 용해도 C₀, 확산계수 D 및 온도 T를 변수로 포함하고 있다.

$$K_D = \frac{8\gamma_{SL}\Omega^2 C_0 D}{9RT} \quad (2)$$

위식의 변수들 중에서 액상량에 의존하는 확산계수가 전

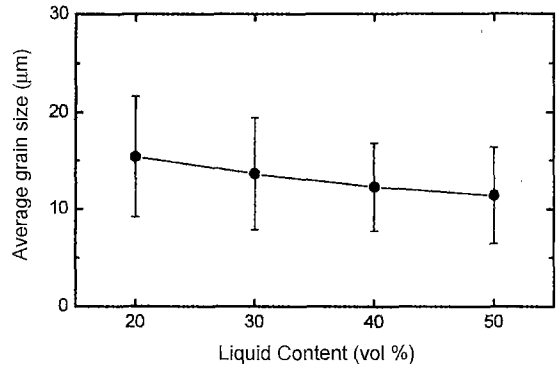


Fig. 3. Average grain size as a function of liquid content. Specimens were sintered at 1600°C.

체 입자성장 거동에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [4]. 예를 들면 용해도의 경우는 입자가 µm 이하로 작을 때 적용되는 것으로 본 연구와 같이 µm 이상의 입자크기를 지닌 계에서는 용해도의 영향이 적으며, 등근 입자의 경우 등방적인 표면에너지를 지니므로 입자성장에 미치는 표면에너지의 영향은 액상량 변화와 무관하다. 그러나 액상량과 밀접한 관계를 지니고 있는 확산계수 변화는 입자성장 거동에 상당한 영향을 미치게 되며, 따라서 액상량이 증가하게 되면 입자사이의 거리가 멀어져서 확산계수가 감소하는 것을 예상할 수 있다. 참고적으로 액상량의 변화를 위해 첨가된 CaMgSiO₄ 분말의 부피분율은 소결후 미세구조 상에서의 액상량과 대략적으로 일치하였다.

Fig. 2와 3의 결과인 1600°C에서 액상소결된 MgO에서 액상량 증가에 따라 입자크기가 감소된 것은 LSW 이론인 구형 입자계에서의 확산 지배 입자성장 거동을 의미한다. LSW 이론이 적용되기 위해서는 고상 또는 액상의 부피 및 조성이 소결조건에 따라 변하지 않아야 하며, 고상입자 내 용질원자의 분포가 균일해서 냉각중 석출이 일어나지 않는 정상적인 입자성장이 일어나는 경우에만 적용된다. 본 연구에서 시도된 MgO/CaMgSiO₄계는 이러한 요구조건을 충족하며, 따라서 액상량 증가에 따른 확산거리 증가로 인해 입자성장 속도가 감소한다는 LSW 이론을 만족시키는 것으로 판단된다. 액상량의 부피분율이 10% 이하로 작은 경우 부족한 액상량으로 인하여 입자들 간에 상호 충돌로 구형에서 벗어난 입자들이 관찰되었으나, 비정상 입자성장은 관찰되지 않았다.

3.2. 각진입자를 지닌 Al₂O₃/CaAl₂Si₂O₈계

Fig. 4는 소결시간에 따른 Al₂O₃의 입자성장 속도의 관계를 나타내는 그림으로, Al₂O₃의 입자성장 거동은 소결시간에 따라 증가하며 입자성장 속도지수(n)는 2로 LSW이

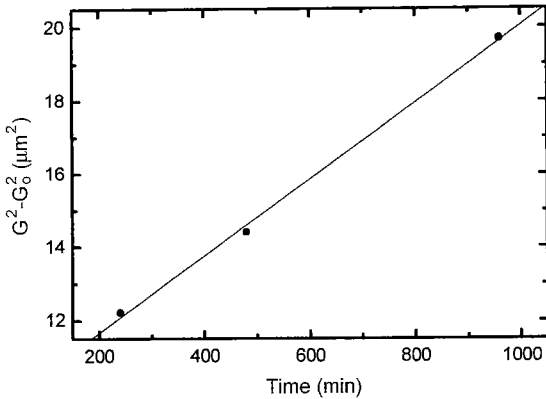


Fig. 4. Average grain size as a function of sintering time. Specimens with 50 vol% liquid content were sintered at 1600°C.

론에서 예측된 계면반응 입자성장 거동을 나타내고 있다. 일반적으로 각진 입자의 액상소결시 정확한 입자성장지수를 얻기가 어렵다고 보고되고 있으나[5], 이는 소결계에 의존하는 문제로서 본 연구에서 제시된 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 계와 같이 Al_2O_3 와 평형 공정조성을 이루는 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 경우에는 냉각시 석출에 의한 고상의 상변화나 액상조성 변화

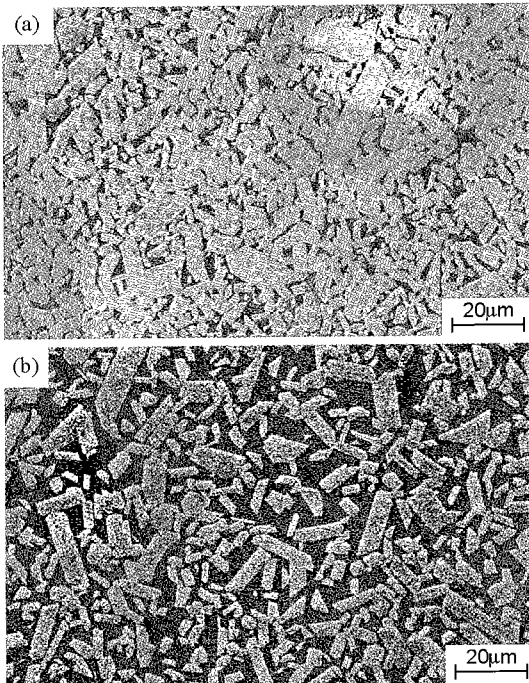


Fig. 5. Grain growth behavior of Al_2O_3 as a function of sintering time. Specimens with 50 vol% liquid content were sintered at 1600°C.

등이 발생되지 않으므로 LSW이론에서 제시된 계면반응 입자성장 거동을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서, 이러한 Al_2O_3 의 액상소결에 따른 입자성장 거동의 결과는 LSW이론에서 제시된 입자성장식을 통한 액상량에 따른 각진입자의 성장거동을 조사할 수 있는 실험적 근거를 제시하는 것이다.

Fig. 5, 6은 각진입자를 지닌 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 계의 액상량 변화에 따른 입자성장 거동을 나타내며 액상량 증가시에 평균 입자크기는 비교적 일정한 경향을 나타낸다. 액상소결에서 입자성장은 확산지배 거동시에는 액상량에 의존하는 변수인 확산계수를 포함하지만 계면지배 거동의 경우는 다음 식과 같이 확산계수 대신 계면반응 속도상수인 K_R 이 포함된다.

$$r^2 - r_0^2 = K_R \cdot t \quad (3)$$

$$K_R = \frac{64\gamma_{SL}\Omega^2 C_0 K_f}{81RT} \quad (4)$$

여기서, γ_{SL} 은 고상과 액상의 계면에너지, Ω 는 원자부피, C_0 는 평활한 고상계면에서 액상의 용해도, R 과 T 는 기체상수와 절대온도이며, K_f 은 계면반응지배과정의 입자성장속도 상수이다. 확산지배 거동에 따른 입자성장에서 계면에너지, 용해도는 확산계수에 비해 입자성장에 미치는 영향이 작다는 것을 다시 고려한다면 계면지배 반응의 경우 계면반응 변수인 K_f 이 중요한 역할을 한다. 계면지배 반응에서는 평활한 계면에 존재하는 수용인자(accommodation factor)인 step이나 ledge의 밀도가 중요한 영향을 미치게 된다[9]. 따라서 입자성장은 확산거리 변화를 나타내는 액상량과 무관하게 입자표면에 존재하는 수용인자의 분율에 의존하게 된다. 따라서, Fig. 5, 6의 결과는 각진 입자의 액상소결시 입자성장 거동이 LSW이론에 따른 액상량과 무관한 계면지배 반응 거동을 나타낸다는 중요한 결과이다.

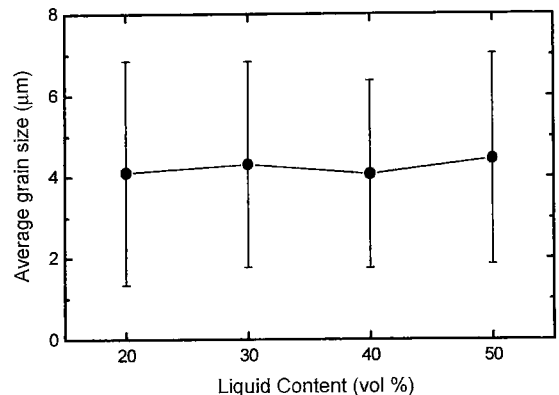


Fig. 6. SEM Micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ sintered at 1600°C for 16 h; (a) 20 vol% CAS_2 , (b) 50 vol% CAS_2 .

참고적으로 액상량의 부피분율이 10 %인 경우 부족한 액상량으로 인한 입자들간의 상호 충돌효과로 이방성 입자성장이 관찰되었다. 이는 각진 입자계에서의 비정상 입자성장이 비교적 적은 액상량 조건에서 관찰된다는 것으로 액상량에 따른 입자성장 거동은 입자들 간의 상호충돌이 비교적 적은 20 vol% 이상의 충분한 액상량 하에서 이루어져야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화물의 액상소결시 입자성장거동을 입자형상과 액상량의 변화를 통해 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 구형 입자를 지닌 $MgO/CaMgSiO_4$ 계에서는 액상량 증가에 따라 입자크기가 감소하였으며 입자성장 속도지수가 3으로 되어 LSW이론에서 예측된 확산제어 입자성장 거동을 나타내었다. 한편, 각진 입자형상을 지닌 $Al_2O_3/CaAl_2Si_2O_8$ 계에서는 액상량 증가에 따른 입자크기 변화가 없었으며 입자성장 속도지수는 2로 되어 LSW이론에서 예측된 계면제어 입자성장 거동을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 강릉대학교 동해안 해양생

물자원 연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 34 (1900) 495.
- [2] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
- [3] C. Wagner, Z. Electrochem. 65 (1961) 581.
- [4] S.S. Kim and D.N. Yoon, Acta Metall. 31 (1983) 1151.
- [5] D.D. Lee, S.J.L. Kang and D.N. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 803.
- [6] S. Sarian and H.W. Weart, Trans. AIME. 233 (1965) 1990.
- [7] R. Waren, Mater. Sci. & Engr. 14 (1974) 55.
- [8] D.S. Buist, B. Jackson, I.M. Stephenson, W.F. Ford and J. White, Sci. of Ceram. 3 (1965) 173.
- [9] D.A. Porter and K.E. Eastering, Phase Transformations in Metals and Alloys (Chapman & Hall, 1992) Chap. 4.