

Computer aided simulation of spark plasma sintering process (Part 2 : analysis)

Y.T. Keum*, S.C. Jung and J.H. Jeon

Department of Precision Mechanical Engineering, Graduate School in Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*CPRC, Division of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 8, 2005)

(Accepted November 24, 2005)

Abstract In this Part 2, the grain growth processes of Al_2O_3 ceramics is numerically simulated using Monte Carlo method (MCM) and finite element method (FEM) and the pore sizes are analyzed. As the green ceramics whose thermal conductivities in high temperatures are generally low are sintered by the plasma heat and are rapidly cooled, the grain growth of the sintered body in the center is different from that in the outer. Also, even in the same sintering temperature, the pore size differs according to the pressing pressure. In order to prove the difference, the temperature distribution of the sintered body was analyzed using the finite element method and then the grain growth process associated with pressing pressures and relative densities was simulated using Monte Carlo method.

Key words Spark plasma sintering, Monte Carlo method, Finite element method, Computer simulation, Sintering temperature, Pressing pressure, Grain growth, Relative density

스파크 플라즈마 소결공정의 전산모사(2부 : 해석)

김영탁*, 정상철, 전종훈

한양대학교 일반대학원 정밀기계공학과, 서울, 133-791

*CPRC, 한양대학교 기계공학부, 서울, 133-791

(2005년 11월 8일 접수)

(2005년 11월 24일 심사완료)

요약 본 2부의 연구에서는 스파크 플라즈마 소결의 온도분포, 상대밀도, 입자성장을 해석 하기 위하여 1부 연구의 시뮬레이션 이론을 바탕으로 스파크 플라즈마 소결공정을 유한요소법(FEM)과 몬테카를로법(MCM)으로 전산모사하고 실험치와 비교한다. 전산모사를 통하여 소결체의 소결온도가 높을수록 입자성장이 커지고 밀도가 높아져 기계적 성질이 향상되고, 고상 소결에서 몬테카를로 단계가 증가할 수록 기공의 감소와 입자크기의 증대함을 보여 준다.

1. 서론

다결정 재료의 기계적 강도는 소결 결정립들의 평균 크기에 의존한다. 또한 강도를 포함한 재료의 물리적 또는 화학적 특성은 결정립들의 결정방위 배열 정도에 의해 영향을 받고, 이는 개별 결정립들이 결정방향에 따라 물리적, 화학적, 기계적 성질의 이방성을 갖기 때문이다. 따라서 세라믹 제품의 기계적 강도 평가를 위해서는 재료 미세 구조에 대한 소결현상 파악이 중요하다. 고부가가치의 나노재료에 대한 연구는 최근 관심이

고조되고 있는 분야이며 특히, 나노분말은 100 nm 이하의 입경을 갖는 초미립자로서 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

소결 공정은 세라믹스 제조에서 가장 중요한 공정들 중의 한 과정으로, 실험적인 연구가 활발히 진행되어 소결현상에 대한 정성적 특성은 많이 밝혀진 상태이며, 일부 이상적인 소결 모델 및 기구에 대하여는 수치해법을 이용하여 정량적 분석도 이루어지고 있다. 그러나, 실제 분말은 이상적 모델과 같이 일정한 형태가 아니고, 분말의 입도분포와 충전상태가 균일하지 못하며, 실제 소결에서는 몇 개의 소결 기구가 동시에 발생하는 등 이상적인 소결 모델은 실제 소결현상과 차이가 있다. 따라서, 세라믹스 소결공정의 효율성 향상을 위해서는 실제 소결현상을 정량적으로 분석할 수 있는 소결모델

*Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0436

Fax: +82-2-2298-6194

E-mail: ytkeum@hanyang.ac.kr

및 소결기구 모델링과 이를 해석할 수 있는 수치해석이 요구된다.

특히 열플라즈마는 아크 영역에서 생성되는 고밀도(전자밀도 10^{14} cm^{-3}), 저온(전자온도 $\sim 1 \text{ eV}$) 플라즈마로서 열평형에 있다는 점이 특징이고, 세라믹 용사 코팅, 초미세 분말 합성 등에 쓰여지고 있다. 또한 세라믹스 소결공정에서 압력과 가열속도도 세라믹스 제품의 밀도와 효율성 향상에 큰 영향을 끼친다. 최근 들어 플라즈마 계측기술의 발달과 함께 컴퓨터 전산모사를 통해 많은 이해가 이루어지고 있는 실정이다.

본 2부의 연구에서는 스파크 플라즈마 소결의 온도분포, 상대밀도, 입자성장을 해석 하기 위하여 1부 연구의 시뮬레이션 이론을 바탕으로 스파크 플라즈마 소결공정을 유한요소법(FEM)과 몬테카를로법(MCM)으로 전산모사하고 실험치와 비교하였다.

2. 해석 방법

2.1. 온도분포

스파크 플라즈마 소결 공정중 소결체 내의 온도분포를 규명하기 위하여 유한요소 해석이 수행된다. 이를 위하여 상업용 유한요소 코드가 사용되고 유한요소 해석 순서는 다음과 같다.

- 1) 반경이 10 mm인 1/4원을 해석 영역으로 정하고 4 절점 축대칭 요소를 사용한 유한요소 모델을 생성시킨다 (Fig. 1 참조).
- 2) 대칭면에서 대칭경계조건을 부여하고, 대칭면이 아닌 외각의 절점들에 대해서는 소결온도를 경계조건으로 부여한다.
- 3) 온도에 따른 재료물성치(열전도계수)를 입력한다.
- 4) 해석을 실행시키고 전체 모델에서의 온도분포를 후처리 프로그램을 이용하여 그래픽 형태로 출력한다.

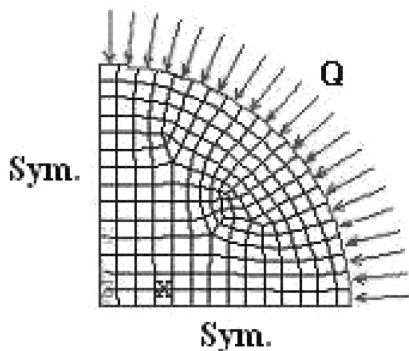


Fig. 1. Finite element model for analyzing temperature distribution of sintered body.

2.2. 상대밀도

Al_2O_3 그린 세라믹 소결공정 중 온도와 함께 가압력이 소결체에 큰 영향을 준다. 소결온도가 입자성장에 영향을 주고 가압력은 소결체의 상대밀도에 영향을 준다. 가압력에 따른 소결체의 상대밀도를 규명하기 위한 유한요소 해석은 다음과 같은 순서로 진행된다.

- 1) 해석에 사용할 요소의 종류를 선택하고 그린 세라믹 물성치를 입력한다.
- 2) 소결온도에 따라 원형 모델에 대하여 유한요소 모델링한다.
- 3) 접촉면에서 접촉경계조건을 부여한다.
- 4) 다이의 하형과의 접촉부는 고정시키고 상형과의 접촉부에는 압력을 작용시키는 경계조건을 부여한다.
- 5) 해석을 실행시켜서 전체 모델에서의 입자변형을 그래프 상으로 출력한다. 그리고 그래픽 형태의 출력 결과로부터 상대밀도의 크기를 계산한다.

2.3. 입자성장

입자성장 시뮬레이션 모델링은 미리 컴퓨터 상에 구성된 미세조직의 입계나 정점을 정해진 방법에 따라 이동시켜서 그 성장과정을 계산하는 결정론적 방법을 사용한다. 세라믹 소결에 따른 입자성장과 그에 따른 미세 조직 발달을 격자모델에 기초한 몬테카를로 시뮬레이션 방식을 사용한 이유는 다음과 같다. 첫째는 실험적인 방법만으로 입자성장에 영향을 미치는 변수 들 중의 일부조차도 조절하기가 쉽지 않기 때문이다. 예를 들면, 거의 통제할 수 없는 수준의 극소량의 불순물도 입계 이동에 큰 영향을 미치기 때문에 정확한 성장 속도 평가가 불가능하다. 이처럼 미시적 인자들의 영향이 크게 나타나기 때문에 여러 인자들이 복합적으로 작용했을 경우에 한 인자의 영향만을 규명하기 어려워진다. 둘째는 해석적 방법으로는 결정립 형상과 분포에 대한 가정이 필요하기 때문이다. 이는 불규칙한 형상과 크기를 가진 미세 조직을 정의하는데 필요한 인자들이 너무 많아 취급이 어려워지고, 사용된 가정으로 인해서 실험 결과와 비교가 어렵기 때문이다.

일정 간격으로 배열된 격자 점들에 고려하고자 하는 개체들의 특성을 대응시키고 한 격자 점과 그 인접격자 점들의 상호작용을 평가한다. 이런 특성 때문에 모든 격자 점들의 정보가 동시에 고려되어야 하는 분자동역학에서 요구되는 많은 용량의 계산이나 기억장치 등의 한계를 극복할 수 있다. 따라서 계는 격자 점들의 집합으로 이루어지며 그 크기는 계산용량에 의존하게 된다. 결정질 재료들은 결정 격자들이 주기적인 배열을 이루고 있고, 이들 격자에 위치한 원자들 상호간의 작용에 의해

그 특성이 나타나기 때문에 몬테카를로 방법은 재료의 특성을 연구하는데 유용하게 사용될 수 있다. 이번 연구에서는 400×400 삼각 격자 배열로 구성되며 격자 배열의 양 끝단이 서로 순환되는 무한 경계조건을 갖는다.

몬테카를로 방법에 의한 전산모사 과정은 다음과 같다.

1) 격자배열에 필요한 입자의 개수만큼의 핵을 지정한다. 핵은 초기 난구에 의해 랜덤하게 선택된 격자 점에 결정방위를 의미하는 숫자를 지정하는 것이다.

2) 격자배열의 순서에 따라 1개의 격자 점을 선택하여 핵인지의 여부를 조사한다. 선택된 격자 점이 핵이 아닐 경우에는 주변에 있는 핵들의 위치를 조사한다.

3) 선택된 격자 점에는 최근접 거리에 있는 핵의 방위와 동일한 숫자를 지정한다. 동일거리 내에 2개 이상의 핵이 존재하더라도 그 격자점에 지정되는 방위는 먼저 조사된 격자배열의 방향을 따른다.

4) 모든 격자점에 방위가 지정되도록 같은 조작을 반복한다.

Voronoi 모자이크 방법은 연속체 공간 내에 존재하는 핵과 핵 사이를 수직 이등분하는 특성 때문에 모든 입계가 직선이지만, 본 연구에서는 주어진 공간이 불연속적인 특성을 갖는 격자배열이기 때문에 불규칙한 형태의 입계가 나타난다. 불규칙한 형태의 입계 생성에는 동일 방위를 가진 핵들이 인접해 있을 경우 1개의 입자로 서로 합쳐지는 현상에 기여한다. 이런 현상이 불규칙한 입계조직을 나타낼 수 있게 한다.

3. 시뮬레이션

3.1. 온도분포

지름 20 mm인 원형 소결체에 대하여 각각의 소결온

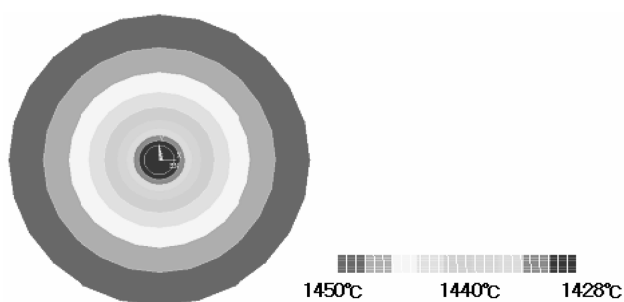


Fig. 2. Temperature Distribution of Al₂O₃ sintered body in sintering temperature 1450°C.

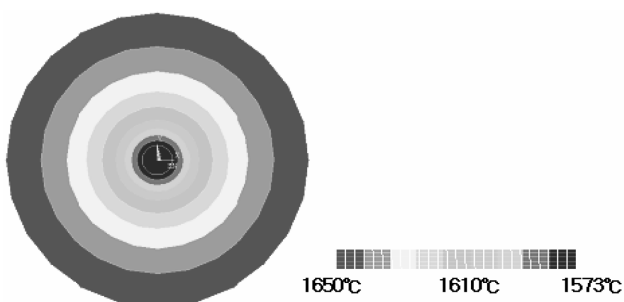


Fig. 3. Temperature Distribution of Al₂O₃ sintered body in sintering temperature 1650°C.

도에 따른 열전도율을 고려하여 소결체 내의 다른 온도 경계층을 유한요소 해석하였다. Al₂O₃의 경우 열전도율의 값은 고온으로 올라갈수록 급속히 감소하다가 완만해지는 경향을 나타내고 2000 K 이후에 다시 완만하게 증가하는 경향을 보인다. 따라서 SPS 실험에서의 소결온도 1700 K~2000 K 사이에서는 열전도율의 차이가 미소하여 외부온도와 내부온도의 차가 크지 않았다. Al₂O₃의 경우와 같이 열전도율이 낮은 소결체는 탄소금형에서 일어나는 방진의 효과에 의해서 열이 발생하고 발생된 열은 열전도의 형태로 소결체 내부로 열전달이 일어난다.

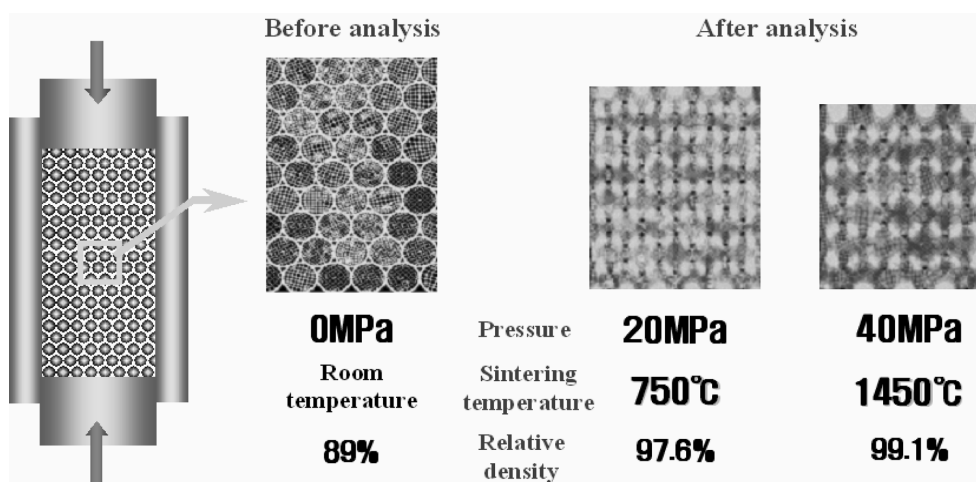


Fig. 4. Relative density in sintering temperature 1450°C and holding pressure 40 MPa.

탄소금형에서 발생하는 열량은 전류의 크기와 탄소금형의 저항 그리고 전류가 흐른 시간을 고려하여 적용하였다. 소결체 외부의 온도는 소결온도와 같고 소결체 내부의 온도는 열전도에 의해서 온도분포가 형성된다.

Fig. 2와 Fig. 3는 스파크 플라즈마 소결과정에서 각각 소결온도 1450°C와 1650°C에서 Al₂O₃의 내부 온도분포를 유한요소법으로 해석한 결과이다.

3.2. 상대밀도

Fig. 4은 초기 상대밀도를 89 %로 모델링 한 후 1450°C의 소결 온도와 40 MPa의 압력을 가했을 때의 해석 결과를 나타낸다. 이때 750°C의 소결 온도와 20 MPa의

압력을 가했을 때의 해석 결과와 1450°C의 소결 온도와 40 MPa의 압력을 가했을 때의 해석 결과로 각각 97.6 %와 99.1 %의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 그리고 Fig. 5는 1650°C의 소결온도와 40 MPa의 압력을 가했을 때의 해석 결과이다. 이때도 750°C, 20 MPa과 1650°C, 40 MPa의 해석결과로 각각 97.1 %와 99.0 %의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

3.3. 입자성장

소결 온도에 따른 입자성장을 보기 위하여 몬테카를로 방법으로 소결공정을 전산모사하였다. 전산모사 과정은 400 × 400 삼각 격자에 랜덤하게 입자핵을 생성한 후 선택

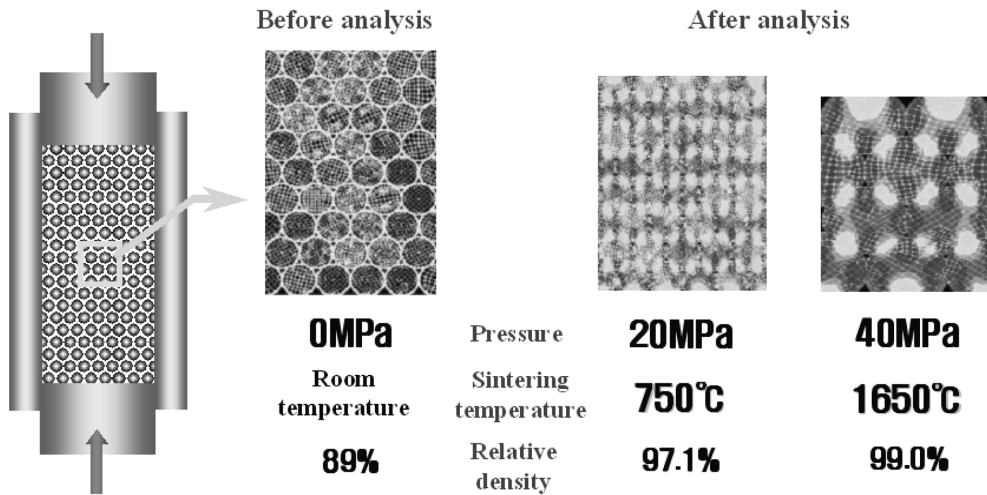


Fig. 5. Relative density in sintering temperature 1650°C and holding pressure 40 MPa.

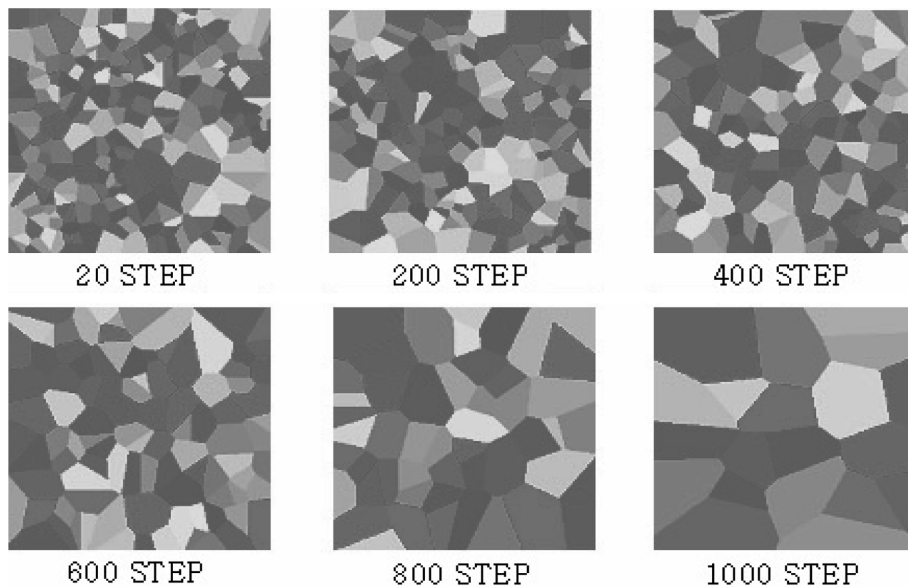


Fig. 6. Grain growths of Al₂O₃ in various Monte Carlo steps.

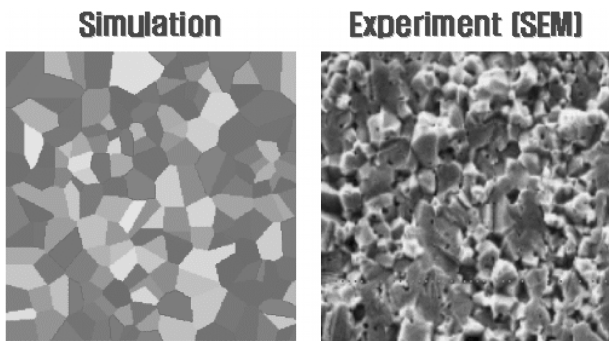


Fig. 7. Comparison of grain growth of Al_2O_3 in sintering temperature $1450^\circ C$ between simulation and experiment.

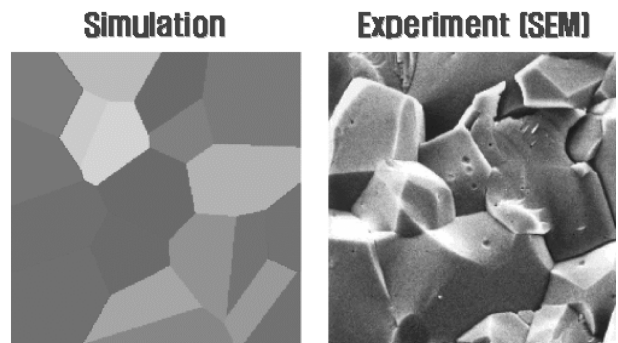


Fig. 8. Comparison of grain growth of Al_2O_3 in sintering temperature $1650^\circ C$ between simulation and experiment.

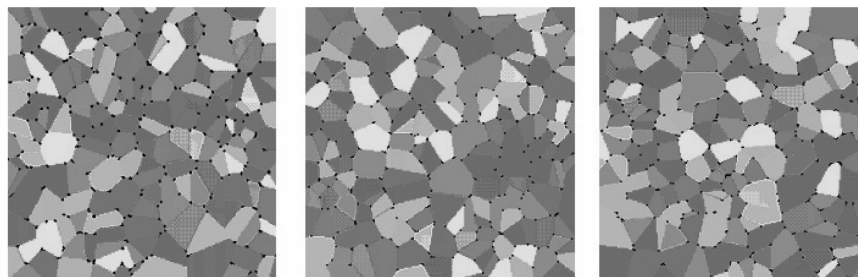
된 격자점들을 주변 핵들과의 에너지 관계에 의해서 변환시키고 결과를 가시화시켰다.

Fig. 6은 몬테카를로 시뮬레이션한 결과로 몬테카를로 단계별로 입자성장을 보여 주고 있다.

Fig. 7과 Fig. 8은 소결온도가 각각 $1450^\circ C$ 와 $1650^\circ C$ 일때 스파크 플라즈마로 소결한 Al_2O_3 의 입자성장을 몬테카를로 방법으로 전사모사한 결과와 SEM 실험사진을

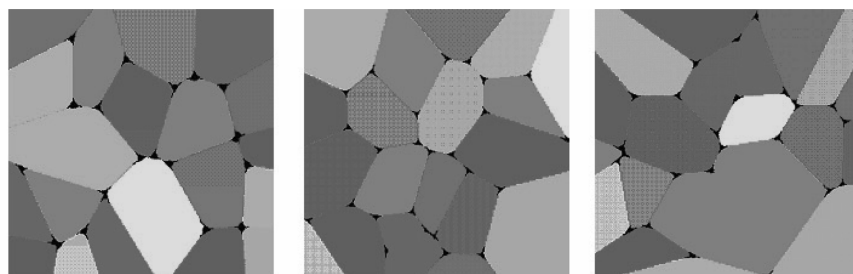
비교한 결과를 보여 주고 있다. 소결온도 $1450^\circ C$ 는 200 step에서, 소결온도 $1650^\circ C$ 는 1000 step에서 각각의 입자성장이 표현되었다.

Fig. 9과 Fig. 10은 소결 온도가 각각 $1450^\circ C$, $1650^\circ C$ 일때, 가압력을 변화시켰을 경우, 몬테카를로 방법으로 시뮬레이션하여 얻은 상대밀도를 보여 주고 있다. Fig. 9은 소결 온도가 $1450^\circ C$ 일때 가압력을 20~40 MPa로 변



Pressure	20MPa	30MPa	40MPa
Relative density	97.5%	98.8%	99.1%

Fig. 9. Monte Carlo Simulation for getting grain growth and relative density in sintering temperature $1450^\circ C$.



Pressure	20MPa	30MPa	40MPa
Relative density	96.9%	98.6%	99.0%

Fig. 10. Monte Carlo Simulation for getting grain growth and relative density in sintering temperature $1650^\circ C$.

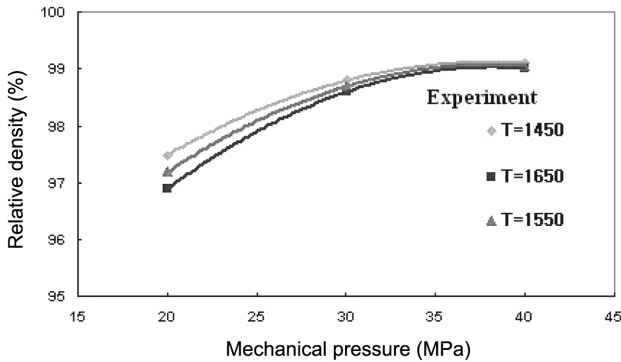


Fig. 11. Comparison of relative densities between simulation and experiment.

화시켜 각각 97.5, 98.8, 99.1%의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 그리고 Fig. 10은 소결 온도가 1650°C일때 가압력을 20~40 MPa로 변화시켜서 각각 96.9, 98.6, 99.0%의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

Wang *et al.*[4]의 실험결과는 소결 온도 1550°C에서 가압력을 20 MPa~40 MPa로 변화시켰을 때 각각 97.2%, 98.7%, 99.05%의 상대밀도를 나타내었다. Fig. 11은 MC simulation을 이용하여 얻은 상대밀도와 Wang 등의 실험치를 비교한 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 온도에 따른 Al_2O_3 의 열전도율을 이용하여 스파크 플라즈마 소결 과정에서 탄소금형과 소결체 간에 플라즈마 방전으로 발생하는 열전달에 의한 소결체 내부의 온도분포와 가압력으로 인한 상대밀도를 유한요소법으로 해석하고, 소결온도에 따른 입자성장을 몬테카를로 방법을 이용하여 전산모사 하였다. 이러한 전산모사를 통하여 소결체의 소결온도가 높을수록 입자성장이 커지고 밀도가 높아져 기계적 성질이 향상된다는 것을 알 수 있었고, 고상 소결에서 몬테카를로 단계가 증가할수록 기공의 감소와 입자크기의 증대가 일어남을 확인할

수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- [1] L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto and S.D.D.L. Torre, "Bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering", *Journal of European Ceramic Society* 20 (2000) 2149.
- [2] S. Hoshii, A. Kojima and M. Goto, "Rapid baking of graphite powders by the spark plasma sintering method", *Letters to the editor/Carbon* 38 (2000) 1879.
- [3] Y.W. Gu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor and P. Cheang, "Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders", *Biomaterials* 23 (2002) 37.
- [4] S.W. Wang, L.D. Chen and T. Hirai, "Densification of Al_2O_3 powder using spark plasma sintering", *J. Mater. Res.* 15(4) (2000).
- [5] Paulette Clancy, Steven W. Levine and James R. Engstrom, "A kinetic Monte Carlo study of the growth of Si on Si(100) at varying angles of incident deposition", *Surface Science* 401 (1998) 112.
- [6] N. Rajmohan and J.A. Szpunar, "Monte-Carlo simulation of Gross texture development in silicon steel in the presence of MnS particles", *Materials Science and Engineering A* 289 (2000) 99.
- [7] R. Chakarova, D.E. Oner, I. Zoric and B. Kasemo, "Monte Carlo simulation of initial Al(111) oxidation", *Surface Science* 472 (2001) 63.
- [8] Yunus A. Cengel, *Heat Transfer*, McGraw-Hill (1999).
- [9] Daryl L. Logan, "A first course in the finite element method", third edition, Thomson Learning (1993).
- [10] F.P. Incropera and D.P. Dewitt, "Introduction to heat transfer", Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1990).
- [11] Randall M. German, "Sintering theory and practice", John Wiley & Sons, Inc. (1996).