

Short Review of Flash Sintering: Mechanisms, Microstructures, and Mechanical Properties

Jaehun Cho^{1†}

¹School of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology
Dachak-ro 61, Gumi, Gyeongbuk 39177, South Korea

플래시 소결 리뷰: 메커니즘, 미세구조, 기계적 특성

조재훈^{1†}

¹국립금오공과대학교 신소재공학부

(Received April 26, 2023; Accepted May 23, 2023)

Abstract

This review article highlights the potential of flash sintering as a novel densification technology for advanced ceramics. Conventional ceramic sintering methods involve heating a powder compact at high temperatures for several hours to trigger the solid-state diffusion of atoms. In contrast, flash sintering takes advantage of electric field and current to drastically lower processing time and temperature, providing a promising solution to reduce the economic, energetic, and environmental costs associated with traditional ceramic sintering methods. The effects of electric field and current during flash sintering result in unique non-equilibrium microstructures that enhance the mechanical properties of advanced ceramics through defect-mediated inelastic deformation mechanisms. This article provides an overview of the flash sintering mechanisms, the unique microstructural features observed in flash-sintered ceramics, and their impacts on mechanical properties.

Keywords: Defects, Dislocations, Flash sintering, Mechanical properties, Mechanisms, Microstructures

[†]Corresponding Author: jhcho@kumoh.ac.kr

1. 서론

세라믹 재료는 다른 재료군에 비해 높은 녹는점, 우수한 기계적 강도 및 내화학성 등의 특징을 지니고 있다. 하지만 이러한 장점은 오히려 소성변형, 절삭, 주조를 통한 재료 가공을 제한하는 주요 원인이 되기도 한다. 따라서 일반적인 세라믹 제조 공정은 분말의 혼합에서 시작하여 분쇄, 성형, 소결을 거쳐 후가공의 단계로 구성된다. 이 중 소결은 원료 분말을 적절한 형태의 성형체로 제조한 다음 이를 높은 온도에서 열처리하여 분말간의 결합을 유도하고 기공을 제거하는 과정을 의미한다.[1] 소결 과정 중에는 물질 이동에 의해 분말 입자 사이에 결합 목이 형성되고, 다양한 메커니즘에 의해 목이 성장하면서 입자의 치밀화 및 결정립 조대화가 발생한다. 다른 제조 공정과 달리 소결은 에너지 집약적인 공정으로 오랜 시간과 많은 에너지를 투입해야 한다.[2] 따라서 소결 기술은 재료의 이론 밀도 확보와 동시에 공정 온도 및 시간을 줄일 수 있는 방향으로 발전해왔다. 세라믹 분말을 기존의 공정 온도보다 더 낮은 온도에서 더욱 빠르게 치밀화시키기 위한 전략은 여러 가지가 있는데 첫째로는 입도가 작은 분말을 시작 원료로 선택하여 소결의 구동력을 높이는 방법이다.[3] 둘째, 적합한 소결 조제를 활용하여 액상 형성, 화학 반응 등을 유도하고 이를 통해 치밀화를 촉진시키는 것이다.[4] 마지막으로 승온 속도를 조절하거나 압력, 자기장, 전기장, 전류 등의 외부 자극을 활용하여 단기간 내에 저온에서 이론 밀도를 확보하는 방법이 있다.[5-9] 20세기 이후부터는 가열로에 추가적인 모듈을 활용하는 열간 프레스, 열간 등압 프레스, 스파크 플라즈마 소결, 레이저 소결, 마이크로웨이브 소결과 같은 첨단 소결 기술들이 개발되었다. 이는 기존의 전통적 소결 방식에 비해 높은 에너지 효율을 보여주지만 열간 프레스, 가스압 소결법을 제외하면 대규모 양산에 광범위하게 적용되기에는 극복해야 할 현실적 문제점들이 존재한다.

한편 최근 몇 년간 세라믹스 공정 분야는 플래시 소결에 대한 연구와 개발을 통해 혁신을 이루고 있다. 플래시 소결은 2010년 미국 콜로라도 대학의 Raj 그룹

이 처음 개발한 기술로, 가열로의 열과 외부 전원공급 장치에서 공급되는 전기장 및 전류를 통해 세라믹 분말의 치밀화를 촉진시키는 기술이다.[10] Raj 그룹은 플래시 소결을 활용하여 3 mol% 이트리아 안정화 지르코니아(3YSZ)의 완전 치밀화가 850 °C에서 5초 이내에 가능하다는 것을 보여주었다. 전통적인 상압소결을 활용한 3YSZ의 치밀화는 일반적으로 1400 °C 이상의 온도에서 수 시간이 소요된다는 것을 감안한다면 플래시 소결은 극한의 에너지 효율을 보여주는 기술이라 할 수 있다.[11] 일반적으로 세라믹 재료들은 부온도계수를 가지고 있어, 시편의 온도가 높아질수록 전기저항이 감소한다.[12] 이를 활용하면 세라믹 재료를 높은 온도에서 부도체에서 전도체로 변화시킬 수 있고, 전류를 통과시켜 소결을 촉진시킬 수 있다. 플래시 소결은 전류를 이용한다는 측면에서 스파크 플라즈마 소결과 비슷한 방식으로 분류할 수 있다. 따라서 플래시 소결은 스파크 플라즈마 소결과 같은 범주인 Field-assisted sintering technique (FAST)에 속하며, 더 구체적으로는 Electric current-assisted sintering (ECAS) 공정에 속한다고 할 수 있다.[13] 하지만 스파크 플라즈마 소결은 전류가 흑연 몰드를 통해 흐르고 플래시 소결은 세라믹 성형체 내에서 전류가 흐르도록 하는 차이점이 있다. 또한 스파크 플라즈마 소결 공정에는 유압펌프, 진공 펌프, 변압기, 몰드, 펀치, 칠러 등이 필수적으로 사용되지만, 플래시 소결은 이러한 부품들이 요구되지 않기 때문에 훨씬 경제적이라 할 수 있다.[14]

플래시 소결의 가장 매력적인 장점은 Fig. 1. a와 같이 세라믹의 치밀화에 필요한 시간과 온도를 크게 줄일 수 있다는 점이다.[15] 상압 소결, 열간 프레스, 스파크 플라즈마 소결 등과 같은 기타 여러 가지의 기존 소결 공정에 비해 플래시 소결은 에너지 소비 측면에서 매우 효율적이다. 또한 저온 및 고속 소결 방식의 특성상 결정립의 억제시킬 수 있어 결정립을 미세화 할 수 있다.[16] 이에 더해 플래시 소결은 공공, 전위, 적층 결합, 2차상, Chemical segregation 등 다양한 격자결함을 형성해 매우 독특한 미세 구조를 갖게 한다.[17-36] 이러한 이유로 2010년 플래시 소결이 처음 개발된 후

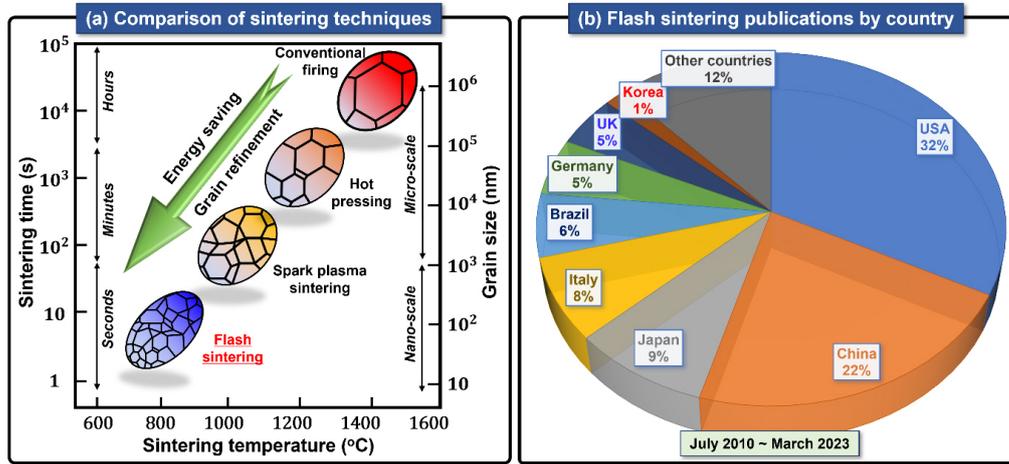


Fig. 1. a. 소결 기술별 공정 시간 및 공정 온도, (Redrawn from Trombin *et al.* Am. Ceram. Soc. Bull. 2014;93:32–35)[15] b. 2010년 7월부터 2023년 3월까지 출판된 국가별 플래시 소결에 관한 논문 수 (제 1저자의 논문 출판 당시 소속을 기준으로 하여 작성됨).

부터 이 기술은 전세계적으로 상당한 주목을 받게 되었다. 2010년 7월부터 2023년 3월까지 미국, 중국, 일본, 이탈리아, 브라질, 독일, 영국 등 다양한 국가에서 400편 이상의 플래시 소결 관련 논문이 출간되었다 (Fig. 1. b). 이는 플래시 소결이 세라믹 분야에서 혁신적인 기술로 인정받고 있는 것을 보여주며, 이 기술이 다양한 분야에서 잠재적 응용 가능성을 가지고 있다는 점을 시사한다. 그러나 한국에서 출판된 플래시 소결 관련 논문은 전체의 1%에 불과하다는 점은 아쉬운 대목이다. 앞서 언급한 장점에도 불구하고 플래시 소결의 상용화를 위해 극복해야 할 문제점 역시 존재한다. 성형체의 크기가 크고 형상이 복잡해지면 플래시 소결 시 치밀화가 균일하지 않을 수 있다는 점이다.[37,38] 전류가 통과하는 주변에만 국소적으로 치밀화가 진행되기 때문에 전류가 흐르지 않은 부분은 충분한 치밀화가 이루어지지 않아 비균질적인 미세 구조가 형성될 수 있다. 또한 플래시 소결 공정 변수를 적절하게 제어하지 않으면 열 폭주 (Thermal runaway) 현상으로 인한 결정립 조대화, 액상화 등 원치 않는 미세구조가 형성될 수 있다.[39]

본 리뷰 논문은 플래시 소결을 처음 접하는 독자들에게 이 소결 기법의 기본 원리와 메커니즘에 대한 이해를 제공하고자 작성되었다. 본 리뷰 논문에서는 플래시 소결을 통해 제조된 다양한 산화물의 미세구조를 살펴보고,

기존과 구별되는 결정학적 특징에 대해 다루고자 한다. 더불어 플래시 소결된 재료의 격자 결함들이 세라믹의 기계적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 소개하고, 플래시 소결 기술의 최신 동향 및 관련 연구들을 종합적으로 정리해 향후 연구 방향 및 응용 가능성에 대한 인사이트를 제공하고자 한다.

2. 플래시 소결 공정 및 메커니즘

2.1. 플래시 소결 공정

플래시 소결 실험 수행은 특별한 표준이나 상용 장비가 없기 때문에 실험 설정에 대한 다양한 선택이 가능하다. 실험 수행의 기본이 되는 구성 요소는 전원 공급 장치와 가열로이다. 전원 공급 장치에 연결된 시편을 가열로에 넣고, 시편에 열과 전기장을 동시에 가할 수 있어야 한다. 여기에 더불어 모니터링 장비 및 데이터 수집을 위한 소프트웨어를 추가적으로 활용할 수 있다. 가장 흔히 사용하는 시편의 형상은 도그본(Dog-bone)이다 (Fig. 2. a).[10] 도그본 시편의 단면적은 다른 형상의 시편보다 상대적으로 작기 때문에 편향된 전류 흐름에 의한 미세구조 비균일화를 최소화 시킬 수 있다. 도그본 시편은 양 끝단의 구멍을 통해 금속 전극과 연결되어 있어 공중에 매달리는 형태가 되기 때문에 주로 CCD 카메라

라가 시편의 수축률 측정에 활용된다. 하지만 도그본 형상은 성형체 제작이 힘들고 소결 후에도 실용성이 없다는 단점이 있다. 이에 대한 대안으로 보다 실용성이 있는 원통형 시편이 자주 활용된다 (Fig. 2, b).[40] 두 전극이 원통형 시편의 윗면과 아래면에 각각 부착되고 외부 전원 공급 장치를 활용하여 시편에 전기장을 가한다. 일반적으로 열팽창율측정기(Dilatometer)가 원통형 시편의 플래시 소결을 위해 활용되는데, 선형 수축을 추적하는 변위 센서를 통해 플래시 소결 시 발생하는 급격한 변위를 정밀하게 측정할 수 있다. 하지만 원통형 시편은 도그본 형상보다 훨씬 큰 단면적을 가지고 있어 높은 접촉 저항과 편향적 전류 흐름이 발생할 수 있는 가능성이 높다는 단점이 있다.[41] 전극의 경우 전기 전도도, 화학적 안정성, 내산화성이 우수한 Pt가 고가임에도 불구하고 널리 사용되고 있다. 혹은 Pt 보다 저렴한 C, Ag, W, Fe 등을 비활성 분위기에서 활용할 수 있다. 전극과 시편 간의 접촉 저항이 큰 경우 시편 내에 상당한 온도 구배가 발생할 수 있는데 이를 해결하기 위해 Pt, Au, C, Ag 페이스트 등을 활용하여 접촉 저항을 줄일 수 있다.[13,26]

일반적인 소결 기술은 승온속도, 최고온도, 유지시간, 냉각속도 등의 가열 프로파일을 활용해 공정을 제어할 수 있다. 하지만 플래시 소결은 전류로 발생하는 줄발열로 인해 온도 제어가 어렵다는 문제점이 존재한다. 따라

서 플래시 소결에서는 정밀한 공정 제어를 위해 시편에 가하는 전압과 전류를 조절한다. 대부분의 상용 전원 공급 장치가 가지고 있는 기능인 전압제어모드와 전류제어모드를 활용해 소결 공정을 제어하는 것이다. 제어 모드에 따라 플래시 소결 공정은 일반적으로 Fig. 3. a와 같이 전압 및 전류 프로파일에 기반하여 세 가지 단계로 나눌 수 있다.[42]

단계 I

가열로 온도가 올라가는 동안 시편에 전기장을 가하는 단계이다. 이 단계에서는 시편의 온도가 상대적으로 낮기 때문에 시편이 절연체로 존재하고 전압 제어 모드에서 전력이 공급된다. 단계 I의 지속시간은 주로 시편의 전기 저항, 전계 강도, 및 가열로 온도의 조합에 따라 결정되며 몇 초에서 몇 시간까지 변할 수 있다. 샘플의 초기 비저항은 분말의 화학적 조성, 입자 크기, 성형체의 밀도, 가열로의 분위기와 같은 다양한 요인의 영향을 받을 수 있다. 성형체 내에서 발생하는 전력 손실은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$W_{in} = EJ \quad (1)$$

여기서 W_{in} 은 전력 손실 밀도, E 는 전기장, 그리고 J

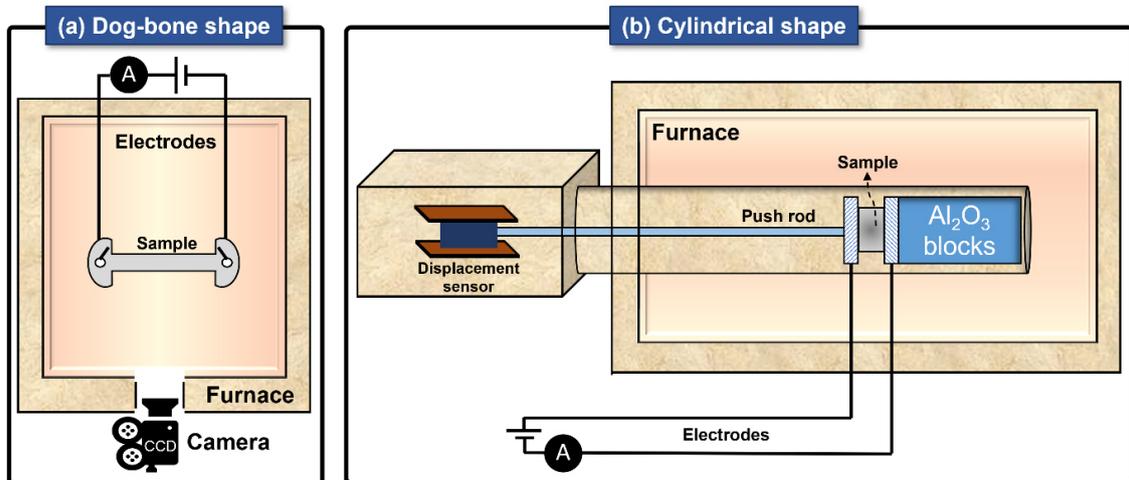


Fig. 2. 서로 다른 두 형상에 대한 일반적 플래시 소결 실험 모식도 - a. 도그본 형상 b. 원통 형상.

는 전류 밀도이다. 이 단계는 전압 제어 상태이므로, 다음과 같이 다시 나타낼 수 있다.

$$W_{in} = E^2 \rho^{-1} \quad (2)$$

여기서 ρ 는 전기 비저항이다.

단계 II

전기장의 강도나 시편의 온도가 충분히 높으면 시편이 부도체에서 전도체로 전환되고 시편을 통과하는 전류가 비선형적으로 급격히 증가하여 “플래시 시작 (Flash onset)”으로 알려진 현상이 발생한다.[43] 대부분의 치밀화 과정은 이 단계에서 발생하는데 이는 시편이 출발열로 인해 상당한 열 폭주를 겪기 때문이다 (자세한 메커니즘은 챕터 2.2에서 논의하기로 한다). 일반적으로 단계 II는 수 초 동안 지속되는데, 전류가 무한정으로 증가되는 것을 방지하기 위해 전압 제어에서 전류 제어 모드로 전환해야 한다. 단계 II에서 전류의 비선형적 증가로 인해 스파이크 형태로 치솟는 전력 밀도를 관찰할 수 있다.

단계 III

단계 III는 전류 제어 모드로서 전기장이 감소하고 일정한 전류밀도를 유지하는 단계이다. 일단 정상 상태에 도달하면 전기장은 일정한 값으로 안정 상태가 된다. 이 단계에서 전류는 완전히 시편을 통해 흐르고 시편 내부에 출발열을 일으킨다. 치밀화는 기공이 사라질 때까지 계속되고 단계 III의 지속 시간에 따라 결정립 성장이 이어진다. 결정립의 조대화를 방지하기 위해, 단계 III는 일반적으로 몇 초에서 몇 분의 범위로 짧게 유지된다. 단계 III에서의 전력 손실 밀도는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$W_{in} = J^2 \rho \quad (3)$$

전기장을 적용하는 시점을 기준으로 플래시 소결은 등온과 비등온 두 가지 유형으로 구분할 수 있다. 등온 실험에서는 전력을 먼저 공급하지 않고 미리 정해진 온도로 시편을 가열한다. 그리고 원하는 온도에 도달하면 시편에 전력을 공급하여 플래시 소결을 진행한다. 이 경우 플래시 이벤트는 미리 설정한 온도에서 발생하므로 실험을 더욱 제어된 환경에서 수행할 수 있는 장점이 있다.[42] 비등온 실험에서는 전기장과 열을 동시에 시편에 가해 플래시 소결을 진행한다. 시편의 전기전도도가 온도에 따라 증가하면 특정 순간에 전류가 비선형적으

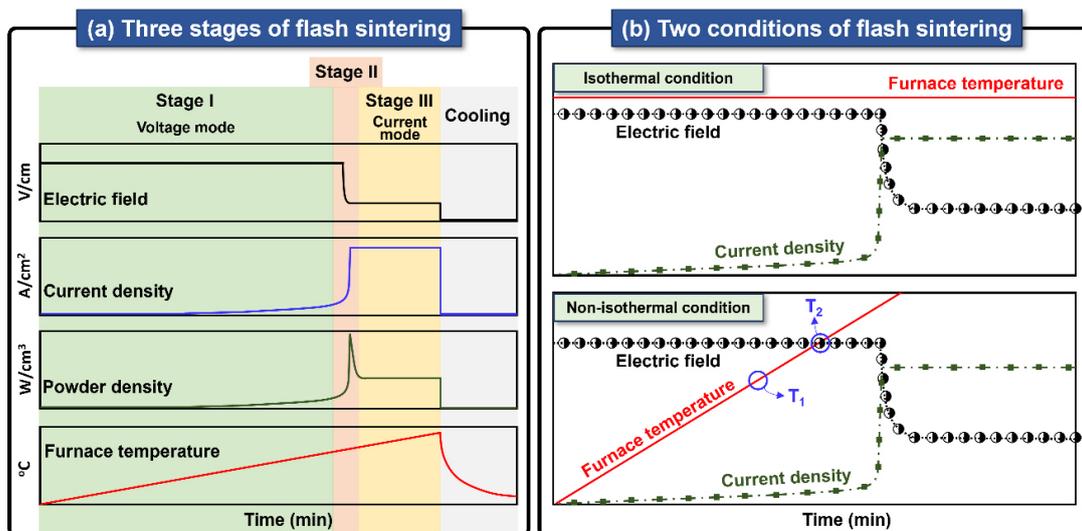


Fig. 3. a. 플래시 소결 공정의 세 단계 및 b. 플래시 소결 실험 두가지 유형: 등온 및 비등온

로 증가하며 플래시 이벤트가 발생한다. 더 높은 강도의 전기장을 사용하면 비등온 조건에서 플래시 시작의 발생 온도가 낮아지는 특징이 있다.[10]

2.2. 플래시 소결 메커니즘

처음 플래시 소결 기술이 개발된 2010년 이래로 이 기술의 메커니즘에 대한 여러 논의와 논쟁은 지속되어 왔다. 이중 가장 큰 관심사는 기존 소결보다 훨씬 더 낮은 온도에서 매우 빠른 물질의 이동이 어떻게 일어나는지에 대한 것이다. 즉 확산에 의존하는 기존 소결 방식과 플래시 소결 시의 물질 이동이 어떻게 다른 지에 대해 많은 연구자들은 의문을 제기하고 답을 구하기 위해 노력했다. 구체적으로 플래시 소결 메커니즘은 플래시 소결 시 발생하는 세 가지 주요 이벤트를 설명할 수 있어야 하는데, 첫째는 빠른 치밀화, 둘째는 전기 전도도의 급격한 비선형적 증가, 마지막은 강력한 발광 현상이 그것이다.[13] 세 가지 주요 현상 중 빠른 치밀화는 대부분의 경우 출발열로 인해 발생한다는 제안이 많은 지지를 받고 있다. 일부 연구자는 출발열이 빠른 치밀화의 원인이 되는 유일한 메커니즘이라고 주장하지만,[12,44] 또 다른 연구 그룹은 출발열과 함께 활성화되는 추가 메커니즘의 존재를 제안했다.[17,29,45-50] 이러한 상반된 주장으로 인해 학계 내에서는 추가 메커니즘의 존재에 대한 지속적인 논쟁이 지금까지도 이루어지고 있다. 출발열에 더해 제안된 다른 메커니즘으로는 Frenkel-pairs의 형성과 출발열에 따른 결정립계 국부 과열 등이 있다.[45,50]

출발열

출발열은 전류가 흐르는 도체 내부에서 전기저항에 의해 발생하는 열현상을 일컫는다. 저항이 있는 물질에 전류가 흐를 때, 전기장에 의해 가속되는 전자와 정지된 원자 이온 사이의 충돌로 인해 전자의 운동 에너지 일부가 열 에너지로 변환된다. 만약 시편 내부에서 발생하는 출발열이 시편의 열 발산 능력을 초과하면, 시편의 온도가 급격하게 증가한다. 이를 열 폭주 현상이라 하는데 열 폭주는 온도, 전류, 전기 전도도 사이에 양성 피드백

루프를 형성하여 플래시 이벤트를 유발하는 데 있어 결정적 역할을 하는 것으로 알려져 있다.[51]

플래시 이벤트의 시작 조건은 Todd의 열 폭주 모델을 사용하여 평가할 수 있다.[12] Todd 모델의 기본 개념은 간단하다. 시편에 공급되는 전력과 샘플이 발산하는 열 사이의 균형을 고려하면 된다. 플래시 이벤트는 Fig. 4. a와 같이 내부 줄 효과에 따라 생성된 열을 시편이 더 이상 발산할 수 없을 때 발생한다. 가열로의 온도가 올라가면 시편의 온도가 증가하고, 그에 따라 전기 저항이 감소하여, 방정식 (2)에 의하면 W_{in} 이 증가한다. 재료의 전기 전도도가 Arrhenius 거동을 따른다고 가정하면, 결과적으로 전력 손실은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[12]

$$W_{in} = \frac{VE^2}{\rho_0} \exp\left(\frac{-Q}{RT_s}\right) \quad (4)$$

여기서 V 는 샘플 체적, ρ_0 는 비저항 상수, Q 는 전기 전도도에 대한 활성화 에너지, R 는 기체 상수, T_s 는 시편의 온도이다. 샘플의 열 발산이 복사를 통해서만 발생한다고 가정할 경우, 발산량은 다음과 같이 Stefan-Boltzmann 법칙을 활용하여 계산할 수 있다.[12]

$$W_{out} = S\sigma\varepsilon(T_s^4 - T_f^4) \quad (5)$$

여기서 S 는 샘플의 표면적, σ 는 Stefan-Boltzmann 상수, ε 는 샘플의 방사율, 그리고 T_f 는 가열로의 온도이다. 출발열로 인해 시편의 온도는 가열로의 온도보다 항상 더 높다. 가열로의 온도가 T_1 (T_1 은 Fig. 3. b에 표시됨)과 같이 상대적으로 낮을 때 복사에 의해 발산되는 열은 열 폭주를 방지하기에 충분하며, 시편의 평형 온도는 W_{in} 이 W_{out} 과 같아지는 지점에서 결정된다. 평형 온도에서 ΔT 만큼 벗어나더라도 가열 곡선과 냉각 곡선의 기울기 차이로 인해 원래의 평형 위치로 되돌아가게 된다. 한편 가열로의 온도를 Fig. 3. b에 표시된 T_2 로 높여 임계 온도에 도달하면, 출발열로 인한 전력 손실은 복사로 인한 열 손실과 균형을 이루는 지점이 존재한다 ($W_{in} = W_{out}$). 유의해야 할 점은 바로 이 지점에서 가열 곡선과 냉각 곡선은 서로 접한다는 것이다. 만약 가열로

의 온도가 T_2 보다 높다면 (Fig. 4, a₃), 빨간색으로 표시된 W_{in} 그래프는 접점에서 위쪽으로 이동하게 된다. 이 경우 출발열에 의한 전력 손실 W_{in} 은, 방정식 (6)에 표시된 바와 같이 매우 작은 값인 ΔT 에 대한 복사의 냉각 기여분 W_{out} 보다 항상 더 크다.[12]

$$\frac{dW_{in}}{d\Delta T} > \frac{dW_{out}}{d\Delta T} \quad (6)$$

재료에 공급되는 출발열이 복사열 손실을 초과하면 가열 속도는 냉각 속도보다 더 빨라져서 시편의 온도는 증가한다. 시편의 온도 증가는 또 다시 전기 저항의 감소로 이어지고, 결과적으로 W_{in} 을 증가시키는 양성 피드백 루프를 형성한다. 이러한 열 폭주 현상으로 인해 플래시 이벤트가 발생한다고 알려져 있다.[12,44] Grasso *et al.*은 유한 요소 해석을 활용하여 플래시 시작 시 승온 속도를 계산하였는데, 약 10^{40}C/min 으로 추정했다.[52] 이 값은 기존 소결의 승온속도($1 - 100 \text{C/min}$)보다 훨씬 더 높기 때문에 어떤 연구자들은 플래시 소결 중에 관찰되는 빠른 치밀화가 이러한 초고속 가열 속도에 크게 기인한다고 생각한다.[44,53,54]

Frenkel-pair 형성

Todd의 출발열 모델 이전에 플래시 소결 메커니즘을 설명하기 위해 제안된 첫 번째 메커니즘은 Raj의 Frenkel 결합 형성이었다.[45] Frenkel pair는 원래 있어야 할 격자 자리에서 벗어나 침입형 공간에 위치한 이온과 그로 인해 형성된 빈 곳인 공공간의 쌍을 말한다. 특정 온도에서 외부 전기장이 Frenkel 결합의 생성에너지를 초과하였을 경우 고밀도의 Frenkel pair가 형성되는데, 산화물 계에 대한 Frenkel pair 생성 반응을 Kröger-Vink notation으로 표현하면 다음과 같다.



여기서 M 은 금속, V 는 공공이다. 전계에 의해 생성된 Frankel pair는 다시 이온화되어 중성 결합, 홀, 전

자를 생성하고 재료 내부를 이동할 수 있다. 침입형 원자는 기공으로 이동하는 반면, 공공은 인접한 결정립계나 표면으로 이동함으로써 빠른 치밀화가 일어난다.[55] 이 가설은 플래시 이벤트 시 발생하는 세 가지 현상을 모두 적절히 설명할 수 있다는 점에서 매력적이다. 예를 들어 Frenkel pair가 형성되면 자유 전자와 홀이 생성되어 전기 전도도 증가에 기여할 수 있다. 또한 단계 II와 단계 III에서 관찰되는 발광 현상은 전자와 홀의 결합으로 인한 에너지 방출로 설명할 수 있다. 이와 더불어 Jongmanns *et al.*은 Rutile TiO_2 의 분자 동역학 (Molecular Dynamics) 시뮬레이션을 수행하여 플래시 이벤트가 포논 증식으로 인한 Frenkel pair의 생성과 연관성이 있음을 보여주었다 (Fig. 4, b).[56,57]

Frenkel-pair 가설이 플래시 소결 시 발생하는 세 가지 주요 현상을 잘 설명할 수 있고 시뮬레이션적 근거가 있다는 사실에도 불구하고 이 가설은 다음과 같은 이유에서 비판을 받았다. 첫째, 세라믹 시스템에서 Frenkel pair 형성에 필요한 전계 강도는 매우 높다는 점이다. 예를 들어 HfO_2 의 경우 Frenkel pair 형성을 위해 약 10^{10} V/m 의 전계강도가 필요함을 고려할 때,[58] 플래시 실험에 사용되는 $10^3 - 10^5 \text{ V/m}$ 정도의 전계강도는 점결함을 유발하기에 상대적으로 매우 부족하다. 둘째, Frenkel 결합은 배위수가 낮고 양이온과 음이온 크기 차이가 큰 이온 화합물에 한해 생성이 가능하다는 점이다.[59] 플래시 소결은 다양한 세라믹 시스템에서 활용 가능하다고 알려져 있지만 정작 Frenkel-pair 형성이 가능한 세라믹 시스템은 소수에 불과하다. 마지막으로 플래시 이벤트 발생시 방출되는 빛의 스펙트럼을 분석한 연구에 따르면 발광 스펙트럼은 시편 온도와 강한 상관 관계가 있을 뿐, 전자-홀 결합으로 인한 에너지 방출과는 연관성을 찾을 수 없었다는 점이다.[60] 종합하면 Frenkel-pair와 플래시 이벤트의 상관관계에 대한 많은 모델링 연구가 진행되고 있지만, 직접적인 실험적 증거 부족으로 인해 이 메커니즘의 유효성에 대한 의문이 제기되고 있는 상황이다.

결정립계 국부 과열

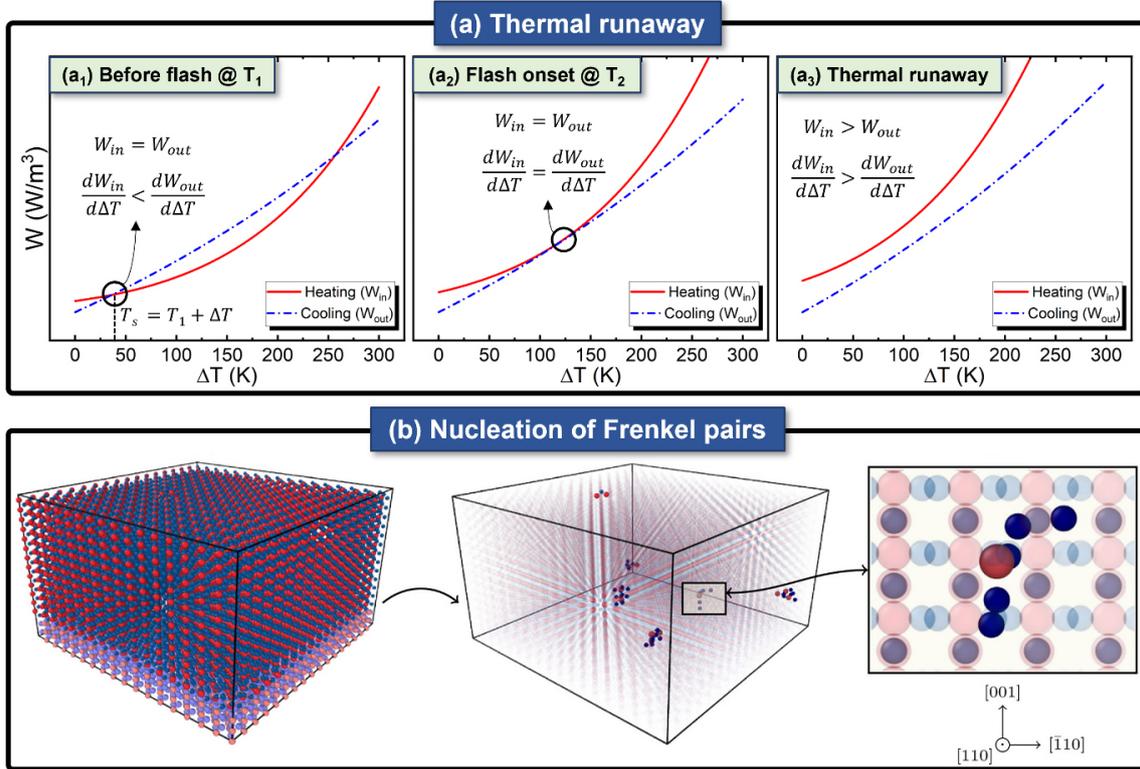


Fig. 4. a. 플래시 이벤트를 설명하기 위한 열 폭주 모델로, 서로 다른 가열로 온도에서의 가열 곡선 (빨간색)과 냉각 곡선 (파란색)을 보여줌. (Redrawn from Todd et al. J. Eur. Ceram. Soc. 2015;35:1865–1877.[12]) b. 플래시 소결 시 Frenkel-pair가 형성될 수 있다는 가설을 뒷받침하는 분자 동역학 시뮬레이션. (Adapted from Jongmanns et al. J. Am. Ceram. Soc. 2020;103:589–596, with permission of Wiley.[57])

플래시 소결 메커니즘에 관한 또다른 가설은 전류가 결정립계를 국부적으로 과열시켜 빠른 치밀화를 유발한다는 이론이다.[50,61–64] 결정립계는 높은 확산 계수와 공간 전하를 가지므로 격자 내부보다 더 높은 전기 저항을 가질 수 있다.[65–67] 또한 단계 I에서 두 입자 사이의 결합 면적이 격자 내부보다 훨씬 더 작기 때문에 네킹 영역에서 국부 전류 밀도가 급격히 증가할 수 있다. 결정립계에서의 전력 손실이 결정립계를 용융시킬 정도로 충분히 높으면 용융된 영역의 전기 전도도가 용융되지 않은 영역보다 최대 $10^2 - 10^4$ 배까지 높아질 수 있다.[48] 이렇게 높아진 전기 전도도는 결국 시편의 플래시 이벤트를 유도할 수 있고, 모세관 힘을 통해 액상이 결정립계를 따라 확산되어 치밀화가 일어날 수 있다.[63] 만약 결정립계에 발생하는 과열이 용융을 일으킬 정

도가 아니더라도, 결정립계와 격자내부 간의 온도 구배를 고려할 필요가 있다.[68]

$$\gamma_{gb} = \Delta H_{gb} - T\Delta S_{gb} \quad (6)$$

γ_{gb} 는 결정립계 에너지, H_{gb} 는 결정립계 엔탈피, 그리고 S_{gb} 는 결정립계 엔트로피일 때, 상대적으로 고온인 결정립계가 저온인 격자 내부로 이동하면 식 6에 따라 γ_{gb} 가 증가하는 바, 이것은 열역학적으로 비자발적인 방향이다. 따라서 결정립 성장을 위한 구동력이 제한되므로 결정립 조대화 없이 치밀화가 발생하는데, 이는 실제로도 플래시 소결된 시편에서 자주 관찰할 수 있는 현상이다.

하지만 이 가설은 열 흐름을 고려하지 않았다는 점에서 비판이 제기되었다.[12,44] 예를 들어 3YSZ 시스템

에서 열 확산은 1 마이크로초에 약 1 마이크로미터만큼 가능한 정도이다. 플래시 소결에 사용되는 서브마이크론 분말을 가정할 때 두 입자가 접촉하고 있을 시 결정립계에서 국부적인 과열이 발생하더라도 1초 이내에 격자 내부와 열평형을 이루게 되어 온도 구배가 사라지게 된다.

플래시 소결의 메커니즘을 규명하기 위해 앞서 언급한 가설들 외에도 다양한 아이디어들이 제시되고 있으며 많은 연구 그룹에서 지속적으로 실험 및 시뮬레이션을 진행하고 있다. 특히 *in-situ* 실험을 통해 보다 정밀한 분석과 연구가 진행되고 있으며, 이를 통해 플래시 소결 기술의 명확한 메커니즘이 밝혀질 가능성이 크다. 이러한 연구들이 더욱 발전하게 되면 향후에 보다 효율적이고 상용화할 수 있는 플래시 소결 기술의 개발과 응용이 가능할 것으로 기대된다.

3. 플래시 소결된 세라믹스의 미세구조 및 기계적 물성

3.1. 미세구조

플래시 소결을 통해 제조된 세라믹은 결정립 크기가 대체로 불균일하고 흑화현상(Blackening), 공공, 전위, 적층결함, 2차상, Chemical segregation 등 다양한 격자결함을 형성해 독특한 미세구조적 특징을 보인다.[17] 이러한 미세구조적 특징의 형성 원인은 플래시 소결 시 시편에 가해지는 전기장과 전류가 점결함 형성을 촉진하고 재분배하기 때문으로 알려져 있다.[17] 이러한 결함을 이해하고 제어함으로써 세라믹 재료의 기계적, 전기적, 광학적 특성을 개선할 수 있다.

점결함

점결함은 결정질 재료의 결정 격자에 존재하는 0차원적 결함을 의미하는데, 결정격자점에 있어야 할 원자가 누락되는 공공, 침입형 자리에 존재하는 침입형 원자, 모원자를 대체하는 치환형 원자 등이 포함된다. 이러한 결함은 세라믹 재료의 특성과 거동을 결정하는데 있어 중요한 역할을 한다. 특히 소결 과정 중 세라믹 재료에 전기장 및 전류를 가하면 대부분의 이온 점결함은 하전되어 있고 외부 전계에 반응하여 거동할 수 있기 때문에

점결함의 거동에 대한 이해는 더욱 중요하다고 말할 수 있다.[24,69,70]

플래시 소결을 활용하여 8YSZ을 소결 시킬 경우 매우 극적인 미세구조가 나타난다. Fig. 5. a에 나타난 바와 같이 결정립 크기의 바이모달 분포와 샘플 흑화 현상을 쉽게 관찰할 수 있다.[26,71] 이러한 현상은 외부 전기장과 8YSZ 점결함 사이의 상호 작용과 매우 깊은 관련이 있다. 양극과 접촉하고 있는 8YSZ의 영역은 외부 전기장의 영향으로 산소 격자 자리의 산소가 전자를 잃어 산소 기체가 되고 양전하를 띤 산소 공공이 형성된다. 양전하의 산소 공공은 외부 전계의 영향으로 음극 지역으로 이동하게 되며 음극 근처에 산소 공공이 축적된다. 음극 지역의 높은 산소 공공 농도로 인해 부분적으로 환원된 지르코니아(ZrO_{2-x})가 형성되고, 지속적으로 공급되는 산소 공공으로 인해 부분 환원 지르코니아는 점차 양극 쪽으로 전파된다 (Fig. 5. a₂, a₃). 부분 환원 ZrO_{2-x} 는 환원되지 않은 ZrO_2 에 비해 높은 전기 전도도와 결정립계 이동도(Grain boundary mobility)를 가지고 있으며, 이는 각각 흑화현상과 비정상 입성장의 원인이 된다고 알려져 있다.[28,71-73]

플래시 소결이 세라믹의 미세 구조에 미치는 영향을 잘 보여주는 또다른 예시는 역셉터가 도핑된 $SrTiO_3$ (STO) 시스템이다. Fig. 5. b의 예시처럼 Fe가 첨가된 STO의 경우 음극 영역에서 양극 영역보다 더 큰 결정립이 관찰되었다.[24] 이러한 결정립 크기 차이는 결정립계에 존재하는 공간 전하의 영향으로 설명할 수 있다. 플래시 소결 시 양으로 하전된 고농도의 산소 공공이 양극에서 형성되고 외부 전계에 반응하여 음극 영역으로 이동하여 환원 지역을 형성한다. 이와는 반대로 양극 영역은 상대적으로 산화 지역이 된다. STO의 결정립계 중심부는 양의 공간전하가, 결정립계 주변부는 음의 공간전하가 분포되어 있고, 결정립계 중심부와 주변부의 전위 차이는 환원 분위기에서 점차 감소하는 것으로 알려져 있다.[69,70] 따라서 Fig. 5. b₂에서와 같이 산화환경인 양극 영역에서는 음으로 대전된 Sr 공공 또는 Fe 역셉터가 정전기적 인력에 의해 결정립계에 쉽게 축적되는데 반해 환원환경인 음극 영역에서는 축적되지

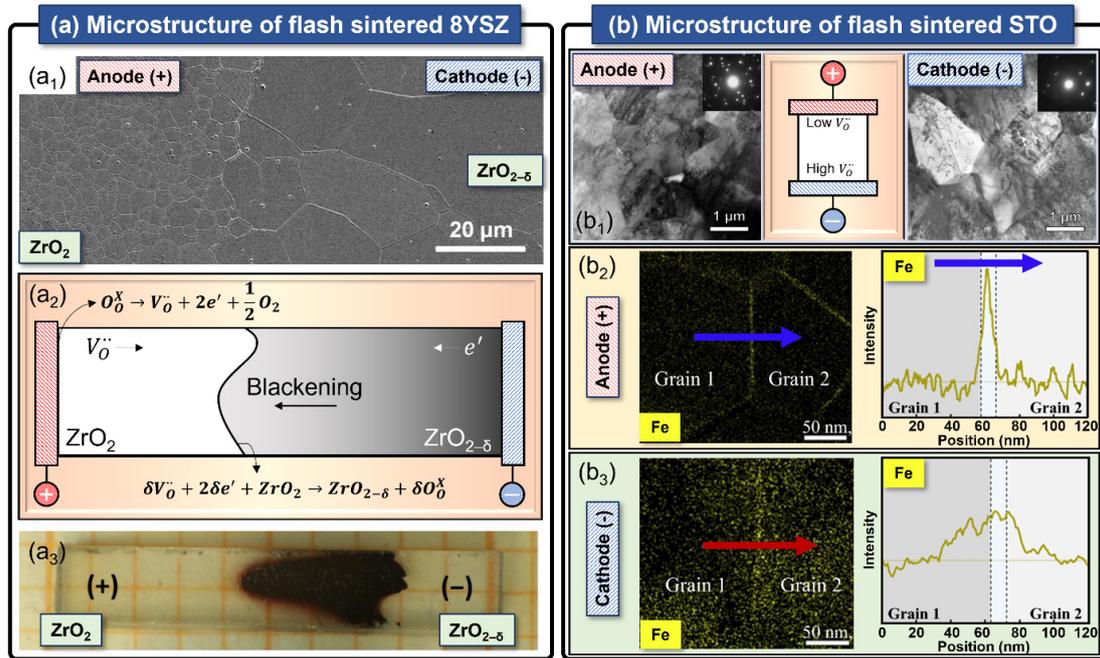


Fig. 5. a. 전기장과 전류를 적용한 후 관찰할 수 있는 8YSZ의 바이모달 분포 및 흑화 현상의 메커니즘 개략도. b. 플래시 소결로 제작된 Fe 역셉터 도핑 STO의 결정립 크기 차이 및 점결함 재분배를 보여주는 TEM 이미지와 EDS 맵.

(Reproduced from Kim *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 2011;94:4231–4238, with permission of Wiley[71], Biesuz *et al.* Materials 2018;11:1214[26], and Rheinheimer *et al.* Acta Mater. 2019;165:398–408, with permission of Elsevier.[24])

못한다. 양극 근처에서 Fe 역셉터가 축적되면 결과적으로 결정립계의 확산을 방해하여 입성장을 억제하는 주요한 원인이 된다.[24]

위에서 제시된 두 가지 예시에서 볼 수 있듯이 플래시 소결된 세라믹의 미세 구조적 특성은 세라믹 시스템에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어 Al_2O_3 시스템에서는 흑화 지역이 양극에서 시작되는 반면 TiO_2 시스템에서는 양극 영역에서 더 큰 입자 크기가 관찰되었다.[74,75] 전계 내에서 점결함이 미세구조에 미치는 영향에 대해서는 완전히 이해되지 않았지만 시스템 간의 미세구조적 특징 차이는 재료의 이온 및 전기전도도, 결함 이동도, 각 시스템의 결함 화학과 관련될 수 있다.

확장형 결함

플래시 소결로 제조된 세라믹의 또 다른 미세구조적 특성은 전위, 적층 결함, 2차 상과 같은 확장형 결함(Extended defects)이 쉽게 관찰된다는 사실이

다.[27,30,34] Fig. 6. a에 나타낸 바와 같이, 플래시 소결된 3YSZ, Al_2O_3 , STO, TiO_2 의 투과 전자 현미경 이미지에서 높은 밀도의 전위가 관찰되었다.[22,29,31,33] 이러한 전위는 결정질 재료의 선결함으로써 소성변형의 주요 원인이 된다. 금속에서는 전위가 매우 쉽게 발견되지만 세라믹 재료에서는 관찰하기 어렵고 설명 존재하더라도 이동이 쉽지 않은데, 이는 강한 공유 결합과 이온 결합으로 인해 세라믹이 매우 높은 값의 격자 마찰 응력(Lattice friction stress)을 가지기 때문이다.[76] 플래시 소결된 세라믹에서 전위의 생성 원인은 불분명하지만 초고속 가열 속도로 인해 나노 크기 입자가 고온에서 보존될 수 있다면 이는 세라믹의 전위 생성을 유도할 수 있다.[29]

전통적인 상압소결에서는 주로 확산에 따른 물질 전달에 의해 치밀화와 결정립 성장이 발생한다고 알려져 있다. 하지만 플래시 소결 시 $10^4 - 10^5$ 배 더 빠른 치밀화가 관찰되기에[42] 이를 확산에 의한 물질 전달만으

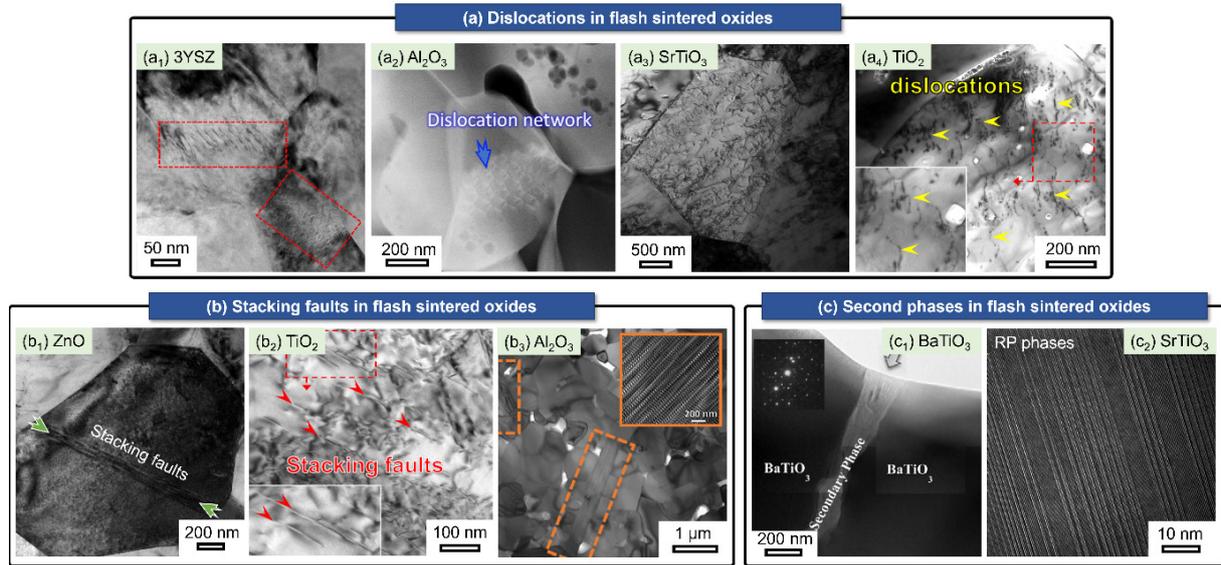


Fig. 6. a. 플래시 소결 후 다양한 시스템에서 관찰된 고밀도의 전위 b. 플래시 소결된 세라믹에서 관찰된 적층 결함. c. 플래시 소결된 BaTiO₃와 SrTiO₃에서 관찰된 2차 상. (Reproduced from Cho *et al.* Nat. Commun. 2018;9:2063[33], Shen *et al.* Mater. Sci. Eng. A 2023;866:144631, with permission of Elsevier[31], Rheinheimer *et al.* J. Eur. Ceram. Soc. 2023;43:3524–3537, with permission of Elsevier[29], Li *et al.* Sci. Adv. 2019;5:eaaw5519[22], Cho *et al.* Acta Mater. 2020;200:699–709, with permission of Elsevier[32], Yoshida *et al.* J. Ceram. Soc. Jap. 2016;124:388–392[34], and Karakuscu *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 2012;95:2531–2536, with permission of Wiley.[35])

로는 설명할 수 없다. 따라서 플래시 소결 중 확산 흐름(Diffusional flow)과 함께 소성 흐름(Plastic flow)도 활성화되어 매우 빠른 물질 전달에 상호 보완적으로 기여한다고 해석할 수 있다.[29] 소성 흐름이 발생하기 위해서는 우선적으로 전위가 생성되고 이동할 수 있어야 한다. 특정 온도에서 소결 응력(Sintering stress)이 슬립면의 임계 분해 전단 응력(Critical resolved shear stress)보다 크다면 전위는 형성될 수 있다. 이 때 소결 응력은 소결 중 두 입자가 접촉할 때 발생하며 입자 반경에 반비례한다. 플래시 이벤트 발생 시 초고속 가열 속도(약 10^4 °C/min)로 인해 나노 크기 입자가 고온에서도 입성장 없이 보존될 수 있어, 높은 소결 응력이 생성될 수 있다. 또한 플래시 소결 시 시편의 온도가 매우 높아짐에 따라 재료의 임계 분해 전단 응력은 수 MPa에서 수십 MPa 수준으로 감소하게 된다.[77] 입자 크기 보존으로 인해 생성된 높은 소결 응력이 고온에서의 낮은 임계 분해 전단 응력보다 커지면 전위가 형성되고 이동함으로써 치밀화에 기여할 수 있다.

ZnO, TiO₂, Al₂O₃ 등 일부 산화물 시스템에서는 플래시 소결 후 Fig. 6. b와 같이 적층 결함이 관찰되었다. 적층 결함은 결정면의 잘못된 적층 순서로 인해 발생하며, 부분 전위의 활동이나 산소 공공의 유합에 의해 생성될 수 있다고 알려져 있다.[22,74,78–80] 특히 TiO₂의 경우 환원 분위기에서 화학양론에서 벗어난 Magnéli 상(Ti_nO_{2n-1})을 형성할 수 있어 높은 밀도의 적층 결함이 쉽게 관찰된다.[81] TiO₂의 플래시 소결 실험을 대기 중에서 수행할 경우 Magnéli 상을 형성하기에는 환원력이 불충분하지만, 외부 전계로 인해 생성된 높은 밀도의 산소 공공이 서로 유합되어 적층결함이 형성될 수 있다고 보고되었다.[22,74,82] Fig. 6. c는 플래시 소결로 제조된 BaTiO₃와 SrTiO₃에서 2차 상을 나타낸다.[34–36] BaTiO₃의 플래시 소결 시 Ba의 국부적 용융과 기화에 의해 결정립계를 따라 BaTi₄O₉ 2차 상이 형성되었다.[34,36] 한편 플래시 소결된 SrTiO₃에서 Ruddlesden–popper (RP) 상이 관찰되었다. RP 상은 외부 전계에 의해 발생하는 SrO의 전자거동(Electromigration)에 의해 생성

될 수 있다고 보고되었다.[35]

위의 예시와 같이 플래시 소결된 세라믹에서 관찰된 여러 미세구조적 특징은 세라믹의 결합 공학에 대한 색다른 아이디어를 제공한다. 전계강도, 전류밀도 등 전기적 파라미터를 조절하여 격자 결합을 제어할 수 있다면 세라믹 재료의 전기적, 자기적, 광학적, 기계적 특성 등을 향상시킬 수 있다는 것이다. 이와 같은 맥락에서 Wang *et al.*은 TiO_2 의 플래시 소결 시 전기적 공정변수를 조절하면 결합 밀도를 제어할 수 있음을 보였다.[21] 예를 들어 높은 전계 강도를 시편에 가할수록 전위 밀도가 높아지고, 전류 밀도를 높이거나 단계 III의 유지 시간을 늘리면 입성장이 촉진되고 확장형 결합 수가 감소함을 밝혔다. 따라서 원하는 미세 구조적 특징을 달성하기 위해서는 이들 파라미터의 적절한 균형을 맞추는 것이 중요하다. 다음 챕터에서는 플래시 소결 시 생성된 결합들이 세라믹 재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 수행한 연구를 소개하고자 한다.

3.2. 기계적 물성

일반적으로 세라믹은 강한 공유 결합과 이온 결합으로 인해 강도 및 경도가 높다는 특징이 있지만 적은 수의 슬립계 및 응력을 집중시키는 내부 기공의 존재로 인

해 상온에서의 변형성(Deformability)이 극히 제한적이다. 또한 세라믹의 매우 큰 격자 마찰 응력으로 인해 전위 밀도와 이동도는 금속 재료보다 훨씬 더 낮다. 일반적으로 저온에서 세라믹의 전위 형성은 수십 GPa 이상의 응력이 존재해야 가능하다고 알려져 있다.[76] 따라서 세라믹의 기계적 물성 평가 시 전위 형성 응력에 도달하기 전에 파괴가 먼저 발생한다. 하지만 플래시 소결을 활용하여 제작된 세라믹은 이미 다수의 전위를 보유하고 있어 전위 형성 과정을 생략할 수 있기 때문에 변형성이 향상될 수 있다.[76,83,84] 물론 다수의 전위를 보유하고 있더라도 이 전위를 이동시키기 위해 필요한 응력은 금속보다 훨씬 높기 때문에 세라믹의 향상된 변형성을 관찰하기 위해서는 열적 활성화 과정이 필요하다.[85] 단 LiF, MgO, ZnS, STO, ZnO 등의 소수 세라믹 시스템에서는 상온에서도 높은 전위 이동도를 보여 줄 수 있다고 알려져 있다.[76,86-89]

Fig. 7. a는 25 ~ 650 °C에서 진행된 플래시 소결 3YSZ의 미소 압축 시험 결과를 나타낸다.[33,85] 3YSZ의 잘 알려진 Toughening 메커니즘은 정방정계-단사정계 상변태와 깊은 관련이 있다. 정방정계 ZrO_2 에 외부 응력을 가할 시 단사정계 ZrO_2 로 상변태되며 4-5%의 부피 팽창이 발생하는데, 이로 인해 균열 선단

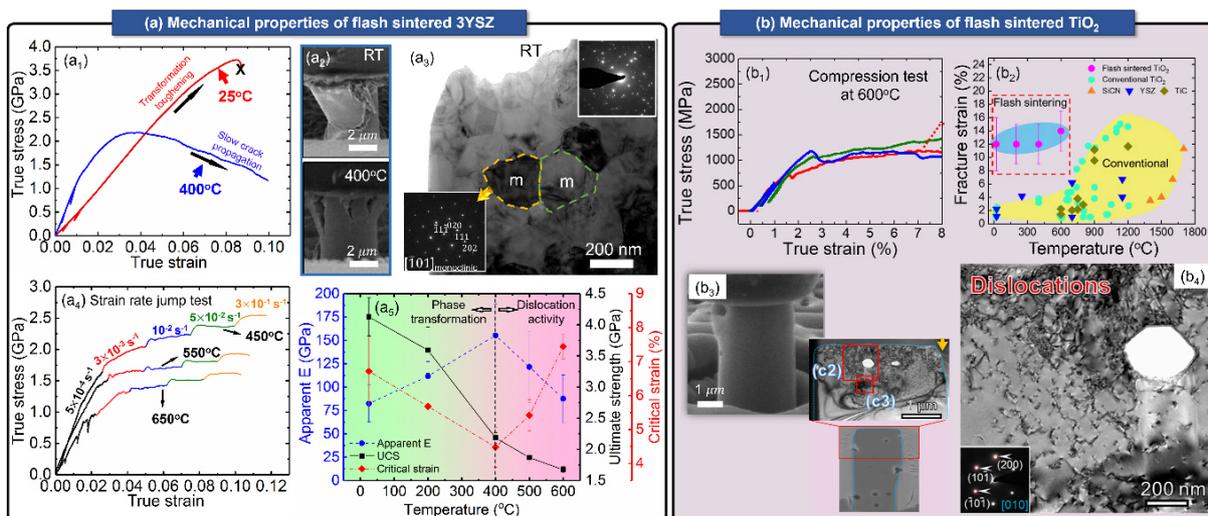


Fig. 7. 다양한 온도에서 미소 압축 시험 후 나타난 플래시 소결 a. 3YSZ 및 b. TiO_2 의 응력-변형률 곡선, 미세구조, 기계적 특성. (Reproduced from Cho *et al.* Nat. Commun. 2018;9:2063[33] and Li *et al.* Sci. Adv. 2019;5:eaaw5519[22].)

근처에 압축 응력장을 생성되어 균열 전파를 지연시킨다.[90] 기존 3YSZ의 경우 상변태에 의한 Toughening이 800°C까지 진행되다가 그 이상의 온도에서는 Grain boundary sliding, 전위 활동과 같은 다른 비탄성 변형 메커니즘으로 점차 대체된다고 알려져 있다.[91] 반면 플래시 소결된 3YSZ는 다소 다른 거동을 보인다. 400°C 이하에서 시험 시 파단면 근처의 결정립에서 단사정계 ZrO₂가 관찰되어 기존 3YSZ와 같은 상변태에 따른 변형 메커니즘이 확인되었다. 하지만 400°C 이상에서 시험 시 상변태에 의한 변형 메커니즘이 점차 전위의 활동으로 대체되었다. 플래시 소결 공정에서 생성된 다수의 전위들로 인해 전위 형성 과정을 생략할 수 있게 되었고, 400°C 이상부터 전위 활동을 위한 충분한 열적 활성화 에너지를 공급할 수 있는 것으로 판단된다.

Fig. 7. b는 플래시 소결된 TiO₂의 미소압축실험 결과를 나타낸다.[22] 마이크로 필러의 형상에서 관찰할 수 있듯이 상당한 소성 변형이 발생했음을 알 수 있다. 압축실험 후 변형된 마이크로 필러의 단면에서 고밀도 전위가 관찰되었다. Fig. 7. b₂는 다양한 세라믹 시스템의 파괴 변형률을 온도에 따라 나타낸 그래프이다. 플래시 소결된 TiO₂는 기존 세라믹 시스템보다 우수한 변형성

을 보여준다. 이는 플래시 소결된 3YSZ의 경우와 마찬가지로 플래시 소결 공정시 생성된 전위의 존재로 인한 것으로 풀이된다.

Fig. 8. a는 플래시 소결 ZnO의 기계적 특성을 보여준다. 상온에서 압축 시 마이크로 필러의 상부에서 입내 균열이 관찰되었다.[32] Fig. 8. a₂는 변형된 필러의 Geometrically necessary dislocation (GND) 맵을 보여주고 있는데, 균열 선단을 따라 높은 밀도의 전위가 관찰되었다. 따라서 플래시 소결된 ZnO는 상온에서도 전위 활동이 활발하다는 것을 알 수 있다. 600°C에서 시험한 마이크로 필러의 경우 하중 방향에 수직으로 길쭉해진 결정립들을 쉽게 관찰할 수 있는데, 이는 전위활동으로 인해 상당한 정도의 소성변형이 재료의 파괴없이 진행되었음을 의미한다.[92] 25 - 600°C에서 플래시 소결된 FS ZnO의 유동 응력은 상압 소결된 CS ZnO 보다 더 큰 값을 갖는데 이는 FS ZnO이 더 작은 결정립을 갖기 때문으로 풀이된다 (Hall-Petch 관계식).[93,94] 한편 또 다른 최근 연구에 따르면 플래시 소결을 활용할 시 높은 파괴 인성을 가진 Al₂O₃를 제조할 수 있다 (Fig. 8. b).[31] 이는 플래시 소결 과정에서 생성된 다수의 전위 및 적층 결합에 의한 것으로 보고되었다.

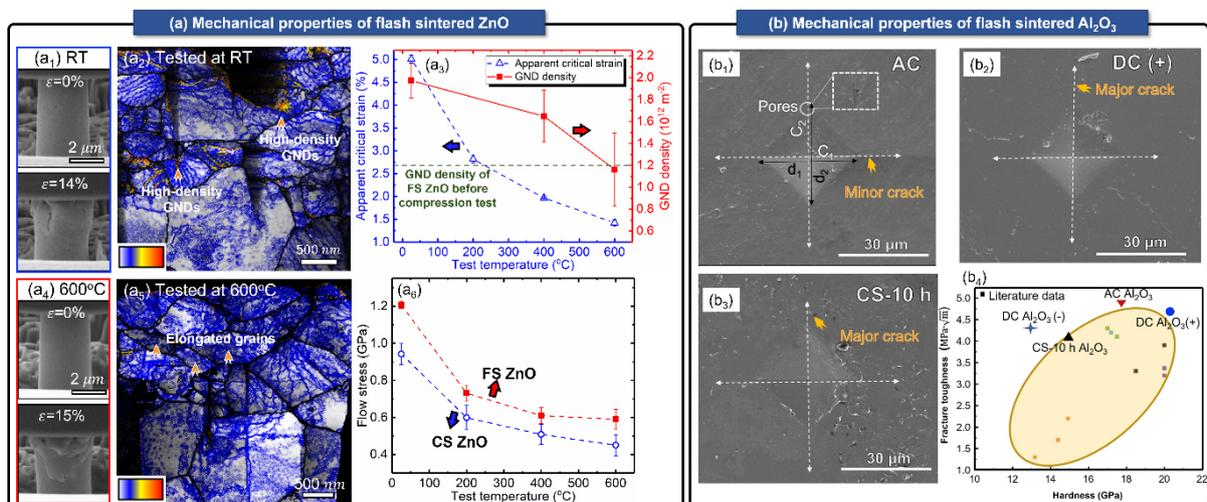


Fig. 8. a. 다양한 온도에서 미소 압축 실험 후 플래시 소결된 ZnO의 응력-변형 곡선, 미세 구조, 기계적 특성. b. 플래시 소결된 Al₂O₃의 비커스 압입자국 형상 및 파괴 인성 대 경도 표. (Reproduced from Cho *et al.* Acta Mater. 2020;200:699–709, with permission of Elsevier[32] and Shen *et al.* Mater. Sci. Eng. A 2023;866:144631, with permission of Elsevier.[31])

4. 결론

본 리뷰 논문에서는 플래시 소결 메커니즘과 플래시 소결로 제조된 세라믹스의 미세 구조 및 기계적 특성에 대해 살펴보았다. 플래시 소결은 열과 함께 전기장 및 전류를 활용하는 Field-assisted sintering technique의 한 종류로 세라믹의 치밀화에 필요한 시간과 온도를 크게 줄일 수 있는 최신 소결 기술이다. 플래시 소결 공정 시 점결합, 전위, 적층 결함, 2차상 등 다양한 격자 결함이 형성되고 이로 인해 흑화현상, 전류 방향에 따른 결정립의 바이모달 분포 등 매우 독특한 미세구조가 나타나게 된다. 특히 플래시 소결된 여러 세라믹 시스템에서 다수의 전위가 관찰되었고, 기계적 물성을 향상시키는 것으로 나타났다. 이러한 장점에도 불구하고 플래시 소결을 상용화시키기에는 여전히 극복해야 할 많은 어려움이 있다. 본 리뷰 논문이 플래시 소결 공정 분야에서의 지속적인 관심과 연구의 밑거름이 되길 희망하며 앞으로 플래시 소결의 상용화를 통해 우수한 특성을 지닌 첨단 세라믹스가 생산될 수 있기를 기대하는 바이다.

Acknowledgement

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. 2022R1F1A1069655)

REFERENCES

1. F. Thummler, W. Thomma, *Metall. Rev.*, **12**, 69–108, (1967).
2. D. Heidary, M. Lanagan, C. A. Randall, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 1018–1029, (2018).
3. K. Lu, *Int. Mater. Rev.*, **53**, 21–38, (2008).
4. A. Galotta, V. M. Sglavo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**, 1–17, (2021).
5. S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 053001, (2009).
6. B. Qian, Z. Shen, *J. Asian Ceram. Soc.*, **1**, 315–321, (2013).
7. S. A. A. Alem, R. Latifi, S. Angizi, F. Hassanaghaci, M. Aghaahmadi, E. Ghasali, M. Rajabi, *Mater. Manuf. Process.*, **35**, 303–327, (2020).
8. X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais, *Adv. Perform. Mater.*, **4**, 257–274, (1997).
9. O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.*, **16**, 830–849, (2014).
10. M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 3556–3559, (2010).
11. C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Ceram. Int.*, **29**, 151–158, (2003).
12. R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon, P. R. Wilshaw, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1865–1877, (2015).
13. M. Biesuz, V. M. Sglavo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 115–143, (2019).
14. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, **41**, 763–777, (2006).
15. F. Trombin, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **93**, 32–35, (2014).
16. H. Zhou, X. Li, Y. Zhu, J. Liu, A. Wu, G. Ma, X. Wang, Z. Jia, L. Wang, *High Volt.*, **7**, 1–11, (2022).
17. X. L. Phuah, J. Cho, T. Tsakalakos, A. K. Mukherjee, H. Wang, X. Zhang, *MRS Bull.*, **46**, 44–51, (2021).
18. Y. Zhang, J. Il Jung, J. Luo, *Acta Mater.*, **94**, 87–100, (2015).
19. X. Phuah, H. Wang, H. Charalambous, S. Jha, T. Tsakalakos, X. Zhang, H. Wang, *Scripta Mater.*, **162**, 251–255, (2019).
20. H. Charalambous, S. Krishn, H. Wang, X. Phuah, H. Wang, T. Tsakalakos, *Scripta Mater.*, **155**, 37–40, (2018).
21. H. Wang, X. L. Phuah, H. Charalambous, S. K. Jha, J. Li, T. Tsakalakos, X. Zhang, H. Wang, *Materialia*, **8**, 100451, (2019).
22. J. Li, J. Cho, J. Ding, H. Charalambous, S. Xue, H. Wang, X. L. Phuah, J. Jian, X. Wang, C. Ophus, T. Tsakalakos, R. E. Garcia, A. K. Mukherjee, N. Bernstein, C. S. Hellberg, H. Wang, X. Zhang, *Sci. Adv.*, **5**, eaaw5519, (2019).
23. T. P. Mishra, R. R. I. Neto, G. Speranza, A. Quaranta, V. M. Sglavo, R. Raj, O. Guillon, M. Bram, M. Biesuz, *Scripta Mater.*, **179**, 55–60, (2020).
24. W. Rheinheimer, X. Phuah, H. Wang, F. Lemke, M. J. Hoffmann, H. Wang, *Acta Mater.*, **165**, 398–408, (2019).

25. M. Biesuz, V. M. Sglavo, *Scripta Mater.*, **150**, 82–86, (2018).
26. M. Biesuz, L. Pinter, T. Saunders, M. Reece, J. Bin-ner, V. M. S. Id, S. Grasso, *Materials*, **11**, 1–15, (2018).
27. H. Wang, X. L. Phuah, J. Li, T. B. Holland, K. S. N. Vikrant, Q. Li, C. S. Hellberg, N. Bernstein, R. E. García, A. Mukherjee, X. Zhang, H. Wang, *Ceram. Int.*, **45**, 1251–1257, (2019).
28. W. Qin, H. Majidi, J. Yun, K. Van Benthem, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 2253–2259, (2016).
29. W. Rheinheimer, X. L. Phuah, L. Porz, M. Scherer, J. Cho, H. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **43**, 3524–3537, (2023).
30. X. L. Phuah, J. Cho, Akriti, L. Dou, W. Rheinheimer, R. E. Garcia, X. Zhang, H. Wang, *Nanotechnol.*, **32**, 095603, (2021).
31. C. Shen, T. Niu, B. Yang, J. Cho, Z. Shang, T. Sun, A. Shang, R. E. García, H. Wang, X. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **866**, 144631, (2023).
32. J. Cho, X. L. Phuah, J. Li, Z. Shang, H. Wang, H. Charalambous, T. Tsakalakos, A. K. Mukherjee, H. Wang, X. Zhang, *Acta Mater.*, **200**, 699–709, (2020).
33. J. Cho, Q. Li, H. Wang, Z. Fan, J. Li, S. Xue, S. Kar-ra, H. Wang, T. B. Holland, A. K. Mukherjee, R. E. García, X. Zhang, *Nat. Commun.*, **9**, 2063, (2018).
34. H. Yoshida, A. Uehashi, T. Tokunaga, K. Sasaki, T. Yamamoto, *J. Ceram. Soc. JAPAN*, **124**, 388–392, (2016).
35. A. Karakuscu, M. Cologna, D. Yarotski, J. Won, J. S. C. Francis, R. Raj, B. P. Uberuaga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 2531–2536, (2012).
36. A. Uehashi, K. Sasaki, T. Tokunaga, H. Yoshida, T. Yamamoto, *Microscopy*, **63**, 19–20, (2014).
37. D. Demirskyi, O. Vasylykiv, *J. Alloys Compd.*, **691**, 466–473, (2017).
38. B. Yang, J. Cho, X. L. Phuah, H. Wang, X. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **104**, 3828–3832, (2021).
39. G. M. Jones, M. Biesuz, W. Ji, S. F. John, C. Grim-ley, C. Manière, C. E. J. Dancer, *MRS Bull.*, **46**, 59–66, (2021).
40. M. Biesuz, V. M. Sglavo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 2535–2542, (2016).
41. M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, M. J. Reece, *Adv. Appl. Ceram.*, **116**, 24–60, (2017).
42. S. K. Jha, K. Terauds, J. Lebrun, R. Raj, *J. Ceram. Soc. JAPAN*, **124**, 283–288, (2016).
43. R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3226–3232, (2016).
44. R. I. Todd, in *Proceedings of the IV Advanced Ce-ramics and Applications Conference* (Eds.: B. Lee, V. Mitic, R. Gadwo), Atlantis Press, Paris, 1–12, (2017)
45. R. Raj, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2293–2301, (2012).
46. J. M. Lebrun, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 2427–2430, (2014).
47. K. Terauds, J. M. Lebrun, H. H. Lee, T. Y. Jeon, S. H. Lee, J. H. Je, R. Raj, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 3195–3199, (2015).
48. R. Chaim, G. Chevallier, A. Weibel, C. Estournès, *J. Appl. Phys.*, **121**, 1–6, (2017).
49. R. Chaim, C. Estournès, *J. Mater. Sci.*, **53**, 6378–6389, (2018).
50. J. Narayan, *Scripta Materialia*, **69**, 107–111, (2013).
51. B. Yoon, V. Avila, I. R. Lavagnini, J. V. Campos, L. M. Jesus, *Adv. Eng. Mater.*, **25**, 2200731, (2023).
52. S. Grasso, Y. Sakka, N. Rendtorff, C. Hu, G. Maizza, H. Borodianska, O. Vasylykiv, *J. Ceram. Soc. JAPAN*, **119**, 144–146, (2011).
53. W. Ji, J. Zhang, W. Wang, Z. Fu, R. Todd, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 5829–5836, (2020).
54. W. Ji, B. Parker, S. Falco, J. Y. Zhang, Z. Y. Fu, R. I. Todd, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 2547–2551, (2017).
55. R. Raj, M. Cologna, J. S. C. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1941–1965, (2011).
56. R. Raj, A. Kulkarni, J. M. Lebrun, S. Jha, *MRS Bull.*, **46**, 36–43, (2021).
57. M. Jongmanns, D. E. Wolf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, 589–596, (2020).
58. M. Schie, S. Menzel, J. Robertson, R. Waser, R. A. De Souza, *Phys. Rev. Mater.*, **2**, 035002, (2018)
59. C. B. Carter, M. G. Norton, Eds., in *Ceramic Materi-als: Science and Engineering*, Springer New York, New York, NY, 181–200, (2013)
60. M. Biesuz, P. Luchi, A. Quaranta, A. Martucci, V. M. Sglavo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 3125–3130, (2017).
61. J. Dong, Z. Wang, X. Zhao, M. Biesuz, T. Saunders, Z. Zhang, C. Hu, S. Grasso, *Scripta Mater.*, **175**, 20–23, (2020).
62. R. Chaim, *Scripta Mater.*, **178**, 261–263, (2020).
63. R. Chaim, *Materials*, **9**, 280, (2016).
64. J. Narayan, *Scripta Mater.*, **68**, 785–788, (2013).

65. A. E. Hughes, S. P. S. Badwal, *Solid State Ion.*, **46**, 265–274, (1991).
66. X. Guo, *Solid State Ion.*, **81**, 235–242, (1995).
67. C. Kjøseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P. I. Dahl, C. Estournès, R. Haugrud, T. Norby, *Solid State Ion.*, **181**, 268–275, (2010).
68. S. Ghosh, A. H. Chokshi, P. Lee, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1856–1859, (2009).
69. W. Rheinheimer, M. Fülling, M. J. Hoffmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 2773–2780, (2016).
70. W. Rheinheimer, J. P. Parras, J. H. Preusker, R. A. De Souza, M. J. Hoffmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 3779–3790, (2019).
71. S. W. Kim, S. G. Kim, J. J. I., S. J. L. Kang, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 4231–4238, (2011).
72. S. Jo, R. Raj, *Scripta Mater.*, **174**, 29–32, (2020).
73. C. Bonola, P. Camagni, P. Chiodelli, G. Samoggia, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **119**, 457–462, (1991).
74. B. Yang, Z. Shang, J. Li, X. L. Phuah, J. Cho, H. Wang, X. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 6040–6047, (2022).
75. M. Biesuz, V. M. Sglavo, *Scripta Mater.*, **150**, 82–86, (2018).
76. L. Porz, A. J. Klomp, X. Fang, N. Li, C. Yildirim, C. Detlefs, E. Bruder, M. Höfling, W. Rheinheimer, E. A. Patterson, P. Gao, K. Durst, A. Nakamura, K. Albe, H. Simons, J. Rödel, L. Porz, *Mater. Horizons*, **8**, 1528–1537, (2021).
77. J. E. Sheehan, F. V. Lenel, G. S. Ansell, *Scripta Metall.*, **7**, 809–814, (1973).
78. R. Su, D. Neffati, J. Cho, Q. Li, J. Ding, H. Wang, Y. Kulkarni, X. Zhang, *Scripta Mater.*, **173**, 32–36, (2019).
79. R. Su, D. Neffati, Q. Li, S. Xue, J. Cho, J. Li, J. Ding, Y. Zhang, C. Fan, H. Wang, Y. Kulkarni, X. Zhang, *Acta Mater.*, **185**, 181–192, (2020).
80. R. Su, D. Neffati, Y. Zhang, J. Cho, J. Li, H. Wang, Y. Kulkarni, X. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **803**, 140696, (2021).
81. R. Kumar, N. H. Barbhuiya, S. P. Singh, *Chemosphere*, **307**, 135878, (2022).
82. B. Yang, X. L. Phuah, Z. Shang, X. Sheng, H. Wang, X. Zhang, *Scripta Mater.*, **207**, 114270, (2022).
83. X. Fang, H. Bishara, K. Ding, H. Tsybenko, L. Porz, M. Höfling, E. Bruder, Y. Li, G. Dehm, K. Durst, *J. Am. Ceram. Soc.*, **104**, 4728–4741, (2021).
84. S. Stich, K. Ding, Q. K. Muhammad, L. Porz, C. Minnert, W. Rheinheimer, K. Durst, J. Rödel, T. Frömling, X. Fang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 1318–1329, (2022).
85. J. Cho, J. Li, H. Wang, Q. Li, Z. Fan, A. K. Mukherjee, H. Wang, X. Zhang, *Mater. Res. Lett.*, **7**, 194–202, (2019).
86. Y. Gaillard, C. Tromas, J. Woignard, *Philos. Mag. Lett.*, **83**, 553–561, (2003).
87. Y. Oshima, A. Nakamura, K. Matsunaga, *Science*, **360**, 772–774, (2018).
88. Q. Liu, Y. Nie, J. Shang, L. Kou, H. Zhan, Z. Sun, A. Bo, Y. Gu, *Nano Lett.*, **21**, 4327–4334, (2021).
89. J. Cho, Y. Li, Z. Shang, J. Li, Q. Li, H. Wang, Y. Wu, X. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **792**, 139706, (2020).
90. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 461–487, (2000).
91. J. Lankford, R. A. Page, *J. Mater. Sci.*, **23**, 4144–4156, (1988).
92. M. F. Ashby, R. A. Verrall, *Acta Metall.*, **21**, 149–163, (1973).
93. E. Hall, *Proceedings – Phys. Soc. B*, **64**, 747, (1951).
94. N. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 25–28, (1953).

◎◎ 조재훈



- ◎ 2014년 서울대학교 에너지자원공학 학사
- ◎ 2016년 University of Utah 금속공학 석사
- ◎ 2020년 Purdue University 재료공학 박사
- ◎ 2020년 Intel Corporation 리서치 엔지니어
- ◎ 2021년 국립금오공과대학교 신소재공학부 조교수