

등방 가압소결의 기초와 응용

이 상 호

쌍용중앙연구소 기능재료연구실

Introduction to the Hot Isostatic Pressing and its Application

Sang-Ho Lee

SsangYong Research Center, Daejeon 305-345, Korea

1. 서 론

금속 또는 ceramic 분체를 치밀화 소결하기 위한 방법으로는 일반적으로 Hot Pressing이 널리 사용되어 왔다. Hot Pressing은 비교적 소결되기 어려운 분체에 열을 가함과 동시에 상하 방향에서 기계적인 압력을 가하여 강제적으로 치밀화를 시키게 된다. 그러나 hot pressing에서는 압력이 상하 방향으로만 전달되기 때문에 수축도 상하방향으로만 일어나서 복잡한 형상의 제조가 불가능할 뿐만 아니라, hot pressing 전후에 시편 처리 공정이 비교적 복잡하기 때문에 대량 생산이 적합하지 못하다는 단점을 지니고 있다.

이러한 문제점 등을 해결하고자 고안된 새로운 가압 소결 방식이 Hot Isostatic Pressing(HIP)으로, 이는 고온하에서 고압의 가스를 사용하여 등방 가압하는 방식이다. 분체를 HIP 처리하는 가장 주된 목적은 원하는 미세구조를 가지면서 경제적인 가격으로, 그리고 우수한 물성을 지닌 near net shape 상태의 치밀화된 소결체를 얻기 위함이다.¹⁾

본고에서는 HIP에 대해 간단하게 소결이론을 소개한 뒤, 실제로 HIP 처리 소결을 행할 때 여러가지 치밀화 방법들 중에서 가장 적절한 HIP 처리방식을 선택할 수 있는 방법을 제시하였으며, 실제로 HIP 처리할 때의 나타나는 효과 등을 기술하고, 아울러 각종 재질들을 HIP 처리하는 응용 예를 들어 분말 야금 분야에서 종사하는 독자들이 쉽게 HIP에 접

근할 수 있는 기회를 제공하고자 하였다.

2. HIP의 원리

HIP 처리시 기공이 소멸되는 기구는 주로 plastic deformation, creep, diffusion에 의한 것으로 알려져 있는데 이에 대한 이론은 Ashby 등의 연구²⁻⁴⁾에서 잘 나타나 있다. 그는 치밀화 과정에서의 미세구조의 진전하는 모습을 model을 들어 설명하고 있는데 크게 두 단계로 나뉘어진다.

전기 단계는 기공이 서로 연결된 개기공상태로서 이 때에는 그림 1에서 볼 수 있듯이 두개의 입자가 점접촉을 하고 있다고 가정하는 단계이다. 이 때에는 가스 압력이 가해질 때, 접촉 면적이 작기 때문에 실제 분말입자에는 가스 압력보다 훨씬 큰 압력이 가해지는 효과가 있어서 plastic deformation이나 creep이 diffusion보다 상대적으로 치밀화에 크게 기여하게 된다. 일반적으로 접촉 부위에 가해지는 압력이 인장시의 yield stress, σ_y 의 3배에 해당하면 yielding이 시작되는 것으로 알려져 있다. 이것을 power law creep이라고 하며 이때 creep 속도는 압력의 약 3승 정도에 비례하게 되어 압력이 증가하면 치밀화는 매우 촉진되는 것을 알 수 있다.

한편 후기 단계에서는 그림 1에서 나타난 것처럼 4개의 grain의 중심부위에 포획되어 있는 기공의 소멸 과정을 model화하여 치밀화 과정은 설명된다. 만일 기공이 고르게 분포되어 있다면 plastic defor-

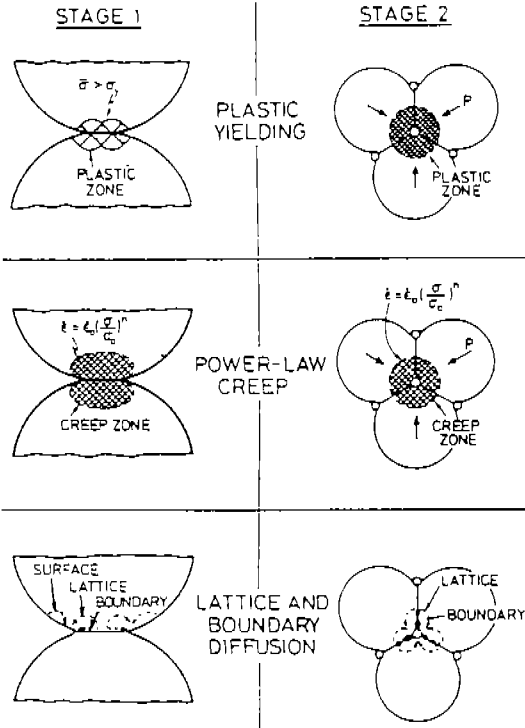


Fig. 1. The mechanisms which contribute to stage 1 and stage 2 of densification during HIP treatment.²⁾

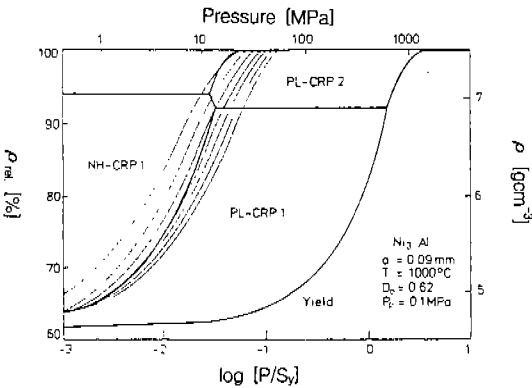


Fig. 2. HIP diagram of Ni_3Al , calculated after computer program,³⁾ with partly modified materials data from single particle dilatometer experiments.

mation과 power law creep에 의한 치밀화는 여전히 일어날 수 있으나, 이 때에는 grain의 크기에 비해 기공의 크기가 매우 작으므로, plastic deformation이나 power law creep보다는 주로 diffusion에 의한 치밀화가 주로 일어나게 된다.

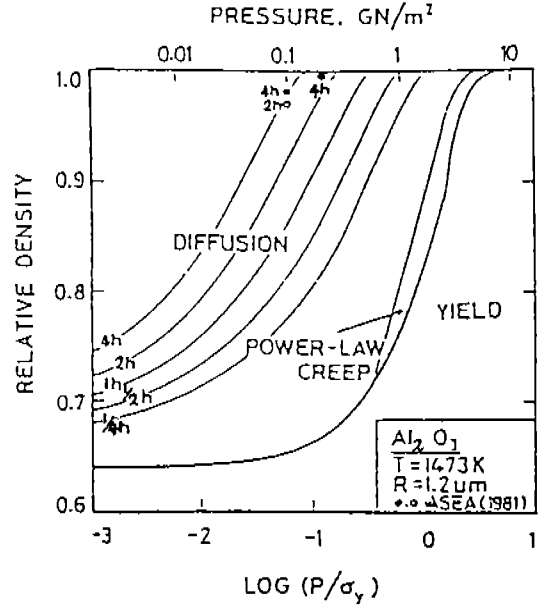


Fig. 3. A density/pressure map at 1473 K for alumina with a particle diameter at $2.5 \mu m$.⁶⁾

이런 model을 근거로 유한요소법을 사용하여 소결 온도, 또는 압력의 변화시 치밀화 속도를 계산할 수 있는 computer program이 개발되어 있다. 이 프로그램이 의해 작성된 치밀화속도를 graph로 표시한 것이 HIP diagram⁵⁾이라고 하는데 이는 치밀화가 진행되는 과정에서 plastic deformation, creep, 그리고 diffusion에 의한 각 단계별 치밀화 속도를 계산하고 이를 적분하여 HIP 처리시간에 따른 상대밀도 증가를 온도 또는 압력에 대해서 graph로 표시한 것이다.

그림 2는 HIP diagram에 의해 계산된 Ni_3Al 소재의 HIP diagram이다. 1 MPa 이하로 압력이 낮은 경우에는 yield나 power law creep이 치밀화에 크게 기여하지 못하고 주로 Nabarro-Herring creep에 의해서 치밀화가 일어나게 되지만 압력이 100 MPa로 증가되면 대부분 power law creep에 의해서 치밀화가 일어나며, 1000 MPa 정도로 아주 높아지면 yield만으로도 치밀화가 이루어질 수 있게 된다. 이때 온도가 $1000^\circ C$ 이었는데 만일 온도가 더 높아지면 100 MPa의 압력하에서도 상대적으로 yield가 치밀화에 기여하는 비율이 증대된다. 이 Ni_3Al 은 creep이 쉽게 일어나는 금속재질이므로 yield나 creep만으로도 치

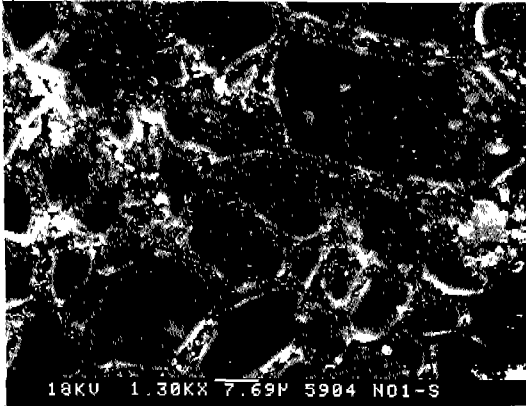


Fig. 4. Microstructure of the Al_2O_3 specimen after HIP treatment at $1800^\circ C$ under 12 MPa for 1 h.⁷⁾

밀화가 가능하지만 Al_2O_3 의 같은 요업체에서는 HIP 처리 온도가 아주 높지 않은 한 반드시 최종치밀화 단계에는 주로 diffusion이 치밀화에 기여하게 된다.

그림 3은 Al_2O_3 요업체의 HIP diagram으로 주로 boundary diffusion이 치밀화에 기여함을 볼 수 있다. $1473K$ 에서 압력에 따른 상대밀도의 변화를 계산한 것인데 예를 들어 100 MPa를 가할 경우 plastic yielding에 의한 순간적으로 약 63%의 상대밀도에 도달하며 그 후에도 creep이 아닌 diffusion에 의한 치밀화가 이루어지는데 98%의 HIP 밀도에 도달하기 위해서는 약 4시간이 소요되는 것을 알 수 있다. 그러나 만일 HIP 처리 온도가 $1673K$ 로 증가되면 소요시간은 HIP 처리 소요시간이 1/4시간 이내로 줄어드는 것으로 계산된다.

필자는 이런 model 이론등을 확인해 보기 위해 구형 Al_2O_3 ball 중심부에 큰 인위적 기공이 존재하는 소결 시편을 준비해서 HIP 처리하여 보았다.^{7,8)} Ball의 직경은 20 mm이었고 중심부에 직경 6 mm에 달하는 커다란 기공이 존재하는 시편을 $1850^\circ C$ 에서 12 MPa의 압력으로 3분간 HIP 처리하였을 때 기공은 plastic yielding에 의해서 순간적으로 수축됨을 확인할 수 있었다. 그림 4는 처음 기공자리였던 부분이 plastic yielding에 의해 채워진 것을 보여주는 미세구조인데 입자가 미끄러지면서 심하게 마모되어 입자 사이가 작은 부스러기들로 채워진 조직이 관찰되고 있다.

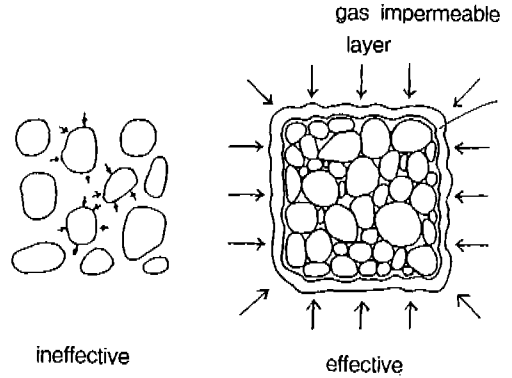


Fig. 5. Effect of gas impermeable layer during HIP treatment.

3. HIP 처리시 치밀화 방법

HIP 처리는 고압의 가스를 등방가압하여 치밀화시키는데, 이를 위한 필수조건은 가스가 시편내로 침입할 수 없는 기밀층(gas impermeable layer)이 있어야만 한다.

그림 5는 HIP 처리시 시편에 가스 압력이 가해질 때 기밀층의 효과를 보여주는 것으로서 기밀층이 존재하지 않을 때는 입자 사이로 가스가 침투하게 되어 압력을 가해 주어도 치밀화에 기여하지 못하게 된다. 이러한 기밀층은 다음과 같은 전처리 공정을 거쳐 제조할 수 있다.

3.1. Capsule 사용방법

Capsule 방법은 분체나 성형체를 HIP 처리 1회로 완전 치밀화시키고자 할 때 적용된다. 성형체는 상대밀도가 보통 60% 이하이므로 입자 사이는 open pore로 연결되어 있다. 따라서 이 성형체 외부에는 반드시 기밀층 처리가 필요하고 이를 위해서 성형체 표면에 capsule로 보호막을 만들어 주어야 하는데 캡슐이 만족해야 하는 조건은 다음과 같은 것이 있다.

- (1) 캡슐이 시편의 치밀화 온도에서도 가스 차단층 역할을 수행한 것
- (2) 시편이 치밀화될 때 capsule은 쉽게 변형되어 시편에 가스압이 그대로 전달될 것

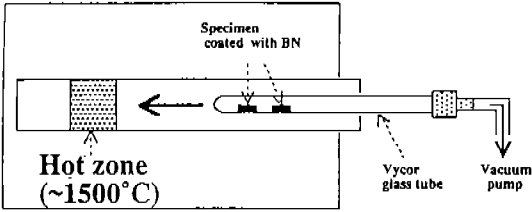


Fig. 6. Schematic illustration of the encapsulating procedure.¹¹⁾

(3) 치밀화 온도에서 시편과의 반응이 적을 것

(4) HIP 처리 후 capsule이 쉽게 제거될 것

따라서 capsule의 재질은 보통 HIP 처리 온도보다 100~200°C 낮은 온도에서 연화되어야 하고, 치밀화가 완료될 때까지 시편에 밀착하여 가스의 침투를 막을 수 있어야 한다. 이러한 capsule 재질로는 탄소강, 티타늄, 니켈구리 등의 금속과⁹⁾ pyrex, vycor, quartz 등의 유리질 재료가 사용된다.¹⁰⁾

유리질 재료의 점도는 온도에 따라 변화하는데 HIP 처리시 softening point와 working point 사이에서 이루어져야 하므로 pyrex는 1000~1200°C에서 vycor와 quartz는 1500°C 이상의 온도에서 HIP 처리할 때 이용된다.

어느 재질을 사용하는지, capsule을 사용할 때는 시편을 capsule내에 넣고 진공을 뽑은 후 밀봉처리해야 하는데, capsule과의 반응을 억제하기 위해 보통 h-BN 분말을 시편 표면에 도포한 뒤 시편을 capsule에 넣는 것이 일반적이다. 진공처리 방법은 그림 6에 나타난 것처럼 시편을 capsule내에 넣고 가열하면서 한쪽 입구를 진공 pump에 연결시켜 충분히 진공처리 한 뒤 capsule의 neck 부위를 acetylene 또는 propane torch로 달구어 주면서 집게를 눌러 주어 밀봉시킨다.

Capsule내 시편속에는 공기가 완전히 빠져나가야만 가압시 치밀화가 쉽게 이루어질 수 있으며, 만일 공기가 잔류한다면 이는 HIP 처리 후에도 기공으로 존재할 가능성이 크므로 defect의 원인이 될 수 있다. 또한 capsule 재질은 일정한 모양을 지닌 고체인데 이것이 HIP 처리 중에 충분히 연화되지 못한 온도에서 갑자기 가압시키게 되면 crack이 발생하거나 깨어지게 되어 기밀층 역할을 못하게 된다. 따라서 HIP처리 과정에는 낮은 압력에서 온도를 먼저 올리고 충분히 연화된 다음 압력을 가해주어야 한다는

것은 두말할 나위도 없다.

그런데 이런 고품질의 capsule을 사용해서 HIP 처리할 경우에는 가압시 capsule이 변형되면서 시편의 형상이 뒤틀리게 되어 성형체와 같은 모습의 소결체가 얻어지지 못하게 된다. 따라서 near shape를 얻는 것이 불가능해지는데 이러한 문제점을 해결하기 위해 고안된 방법이 "glass frit encapsulation technology"이다.¹²⁾ 이 방법은 Sweden의 ASEA사에서 고안한 특허로서 고품질의 capsule 대신 glass frit을 사용해서 성형체에 기밀층을 형성시켜 주는 방법이다. 즉 성형체를 비교적 고온에서 연화되는 vycor glass frit로 1차 피복을 시킨 후 다시 낮은 온도에서 연화되는 pyrex glass frit로 2차 피복을 시킨다. 이때 pyrex glass 연화점이 820°C 정도로 낮기 때문에 일차적으로 성형체 속으로 가스가 침투되지 못하도록 밀봉시켜주는 역할을 하며, 내부에 있는 1500°C 정도로 높은 vycor glass가 다시 이차적으로 capsule 역할도 하면서 온도가 증가되더라도 성형체가 완벽한 기밀층 역할을 해주는데 이 방법은 Si₃N₄ 재질의 turbocharger rotor와 같은 복잡형상의 치밀화 소결에 사용된다. 이런 capsule 사용시에는 HIP 처리 후 sand blast 방법 또는 기계 가공 방법 등을 통해서 capsule을 제거하여 주고 다시 최종 가공을 통해서 원하는 제품을 제조하게 된다.

3.2. Sinter plus HIP 방법

앞에서 언급한 capsule 제거 방법은 glass frit encapsulation과 같은 특수한 방법을 사용하지 않는 한 소결체에 변형을 야기시키게 되므로 near net shape의 제조가 불가능하며, HIP 처리된 소결체는 매우 치밀하기 때문에 가공이 힘들어서 경제적인 방법이 되지 못한다. 이러한 문제점을 해결하고자 제안된 소결방법이 sinter plus HIP 방법이다. 이것은 소결체를 일반적인 상압소결 방식으로 폐기공단계까지 소결하여 소결체 자체가 capsule 역할을 해주도록 고안된 것이다.

Budworth의 truncated octahedron model¹³⁾에 따르면 입자 크기가 균일하고 구형이라고 가정할 때 폐기공 상태에 도달하는 상대밀도는 91.6%로 알려져 있다. 그러나 실제 소결체는 이런 이상적인 조건을 만족시키지 못하므로, 약 95%의 상대밀도에 도달해야 폐기공화되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 성

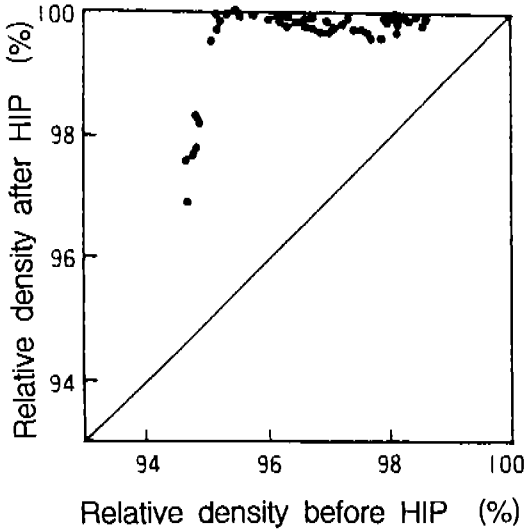


Fig. 7. Relative density changes before and after HIP treatment Al_2O_3 -TiC composite (sintered at 1923~2123 K in vacuum and HIP treated at 1723 K, 150 MPa under Ar).

형체를 상대밀도가 95% 이상될 수 있을 정도로 상압소결한 소결체를 다시 HIP 장비에 넣고 2차 가압소결시킨다면 보다 치밀한 소결체를 얻을 수 있는데 실제로 Al_2O_3 -TiC계 복합재료를 1차 Ar 분위기 중에서 예비 소결한 시편을 HIP 처리하였을 때의 상대밀도 변화를 측정된 결과를 그림 7에 수록하였다. 상대밀도가 95% 이하인 시편들은 HIP 처리 후에도 완전 치밀화가 이루어지지 못한 반면 95% 이상인 시편들은 1차 소결밀도와 관계없이 거의 완전 치밀화된 것을 볼 수 있다.

이 sinter plus HIP 방법은 형상변형이 없으므로 net shape를 얻을 수 있는 장점이 있지만, 소결하려는 소재가 상압소결로 95% 이상에 도달하여야 하는 바, 난소결체는 적용하기가 곤란하며 액상 소결체에서는 액상량이 비교적 많아야 하는데, 이런 것은 결국 완전 치밀화 되더라도 고온 구조물로 적용시 액상의 연화에 의한 강도 저하를 수반하게 된다. 예를 들어 Si_3N_4 와 같은 경우 Al_2O_3 , Y_2O_3 등의 액상 소결소제를 첨가하지 않으면 상압소결시에는 상대밀도를 70% 이상 얻기가 사실상 곤란하게 되므로 적어도 5% 이상의 액상이 첨가되어야 하지만 capsule 방법에서는 액상을 전혀 첨가하지 않은 Si_3N_4 도 98% 이상의 치밀화가 가능하여, 고온 강도는 capsule

방법으로 치밀화시킨 pure Si_3N_4 가 높게 나타난다.

3.3. Sin-HIP 방법

Sinter plus HIP 방법은 소결체의 변형이 일어나지 않고 near net shape를 얻을 수 있으면서도 치밀화 소결이 가능한 장점이 있지만, 소결을 2회 실시한다는 번거로움이 있다. 이것을 해결하는 약간 변형된 HIP 처리방법이 sin-HIP 방법이다, 이것은 sintering과 HIP 처리를 1회 소결로 처리하는 방법인데, HIP 장치 내부에 성형체를 넣고 1차적으로 가스 압력을 가하지 않은 상태에서 폐기공 상태에 도달할 때까지 온도만 상승시켜서 상대밀도 95% 이상까지 소결이 이루어지도록 한 다음, 가스를 가압하여 치밀화시키는 방법으로 그 원리는 sinter plus HIP 처리 방법과 동일하다. 그러나 이 방법도 다음과 같은 단점을 지니고 있다.

첫째 비교적 고가인 HIP 장비에서의 수율이 저하된다. Sinter-plus HIP 방법에서는 실제로는 95% 이상의 치밀화된 시편을 장입하므로 유효용적을 모두 사용할 수 있는 반면 sin-HIP 방법에서는 상대밀도 50% 내외의 성형체를 장입하기 때문에 최종 소결 후 HIP 용기내에서 얻을 수 있는 시편의 유효용적이 반 정도로 떨어지게 된다.

둘째로는, HIP 장비의 기기에 무리가 뒤따르게 된다. HIP 장비는 주로 고압에서 사용되도록 설계되었고 열전달도 고압의 gas에 의한 대류가 매우 활발하다(실제로 가스를 사용한 때 200 MPa 정도의 질소가스의 비중은 거의 액체 질소 정도로 높아지게 된다). 그러나 저압에서 사용할 경우에는 이러한 대류가 활발히 일어나지 못하게 되는데, 이 때에는 HIP 장치의 bass쪽의 heating element 가까운 부위에서의 냉각이 원활하지 못하게 되어 sealing 부위에 손상을 초래하기 쉬우므로 기기의 수명 단축 원인이 될 수 있다. 따라서 이 방법은 기계의 무리를 초래하지 않을 정도의 비교적 저온에서 소결가능한 시편이 아니면 사용하지 않는 것이 좋다.

3.4. 기타 방법

앞에서 소개한 일반적인 3가지 방법 이외에도 근본적인 원리는 비슷하나 상황에 맞도록 조금씩 변형된 방법들을 써서 치밀화시키려는 시도들이 이루어졌다.

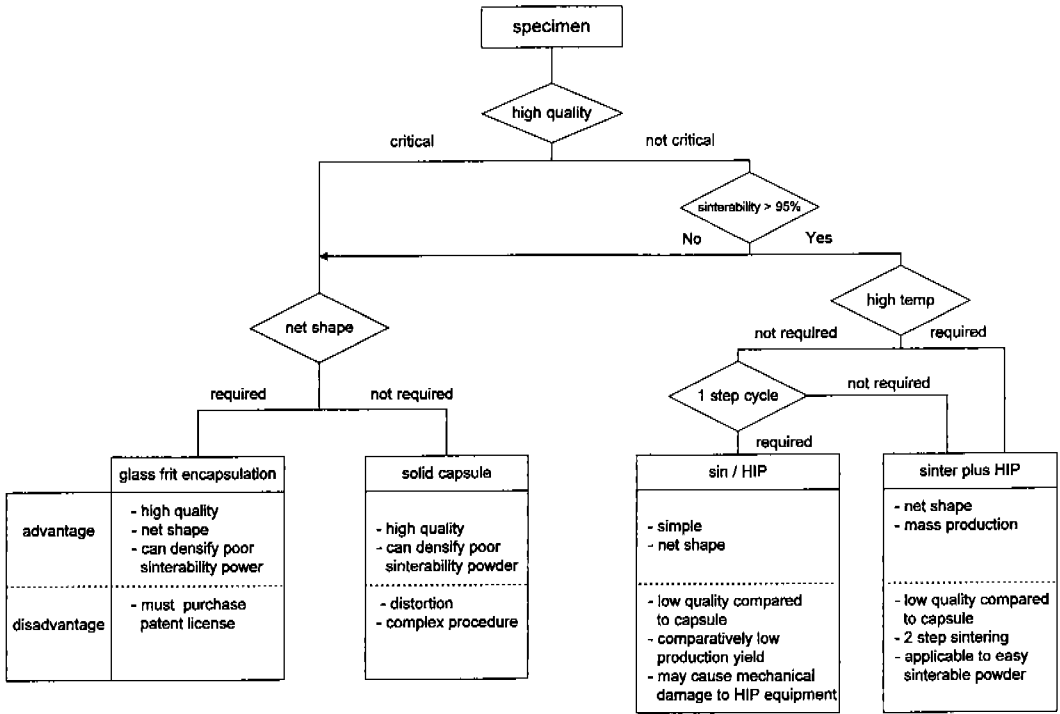


Fig. 8. Selection of HIP treatment method in regard to the required condition.

3.4.1. Glass slip cast¹⁵⁾

미국의 Kelsey Hayes사에서 초합금 터빈디스크의 개발에 사용했던 방법으로 석고 mold에 glass slip을 주입시킨 후 다시 남은 slip을 drain시켜 석고 mold 주변에만 glass capsule을 만든 후 HIP 처리하고자 하는 원료분말을 충전시키고 탈기·밀봉하여 HIP 처리한다.

3.4.2. Sinter-canning 방법¹⁶⁾

독일의 항공우주연구소(DFVLR)에서 개발한 방법으로 근본개념은 앞에서 소개한 “glass frit encapsulation technology”에서 사용된 double layer와 같다. 여기에서는 성형체 표면에 소결조제를 첨가하지 않은 slip을 피복시켜서 건조시킨 후 다시 2차적으로 다량의 소결조제가 첨가된 slip을 피복시킨 후 HIP 처리한다. HIP 처리시 저온에서는 외부의 소결조제가 다량 첨가된 부분이 액상을 형성하여 기밀층 역할을 하고, 온도가 상승하면 표면층이 녹아 내리더라도 그 안쪽의 소결조제가 첨가되지 않은 층이 다시 고온에서 소결됨으로써 capsule 역할을 해주도록 고안된 것이다.

3.4.3. Ceramic mold¹⁷⁾

미국의 CCMO사에서 개발한 방법으로 복잡형상을 지닌 티탄 분말 성형체를 HIP 처리할 때 적용되었다. 알루미늄으로 1차적으로 die를 만들고 여기에 wax를 부어 양각 형틀을 뜨고 다시 Ceramic slurry를 coating하여 음각 틀을 제조한다. 이 ceramic slurry를 소결한 뒤 그 속에 금속 Ti 합금 분말을 충전시키고 탈기한 뒤 전체를 metal capsule에 넣고 HIP 처리한다.

이상과 같은 여러가지 방법들 중에서, HIP 처리 방법을 선택하기 위해 검토해야 할 항목들을 중심으로 정리해 보면 그림 8과 같이 요약될 수 있다.

4. HIP 장비의 개요 및 선택

4.1. HIP의 역사

HIP는 1955년 미국의 Battelle 연구소에서 핵연료 집합체의 확산 접합을 위해 최초로 고안된 후, 1960년대 초반에 핵 연료 cladding 및 portable power reactor 등의 생산에 상업적 이용이 시작되었다.¹⁸⁾

Table 1. Specification of the heating element employed in HIP system

Material	Max. temp (°C)	Atmosphere	T/C
Graphite	2200°C	N ₂ *, Ar	W-Re
Platinum	1400°C	O ₂ (20%)	Pt-Rh
Molybdenum	1450°C	Ar	W-Re
ZrO ₂	2000°C	O ₂ (20%)	W-Re
Fe-Cr-Al	1200°C	O ₂ (20%)	Pt-Rh

*N₂: 1. Cyanide (HCN) from reaction of N₂ and C. (poisonous), 2. Deposition of volatile material.

HIP를 이용하여 치밀화가 최초로 시도된 분말은 베릴륨 분말이었으며,¹⁹⁾ 강, 주철, 그리고 니켈과 코발트 재질의 superalloy 들도 HIP에 의해 기계적 강도가 높은 소결체가 얻어지는 것이 확인되었다.²⁰⁾ 아울러 1980년대 초반에는 요업재료에도 HIP에 의한 치밀화가 본격적으로 연구되어 Si₃N₄, SiC, 그리고 ZrO₂와 같은 고온 구조재료들의 기계적 강도를 높이는 노력이 계속되었다.²¹⁻²³⁾

4.2. HIP 장치의 개요

HIP 장치는 크게 압력용기(vessel), 소결로(furnace), 압축기(compressor), 조절기(controller)로 구분될 수 있으며 이 밖에 냉각장치, 진공장치, 가스 공급장치 등이 따르게 된다. 압력용기는 보통 200 MPa 정도의 인장압력을 지탱할 수 있어야 하므로 일부 제조업체는 prestressed wire winding 방법을 사용해서 frame 자체에 compressive stress를 부여함으로써 최대 압력하에서도 압력용기 자체는 압축 응력을 받도록 기기를 고안하여 기기의 체적을 축소시키기도 한다.

HIP 장치에 공급하는 가스는 HIP 장치의 규모가 실험실용인 소형인 경우에는 일반 가스 cylinder를 사용하고 생산용인 대형인 경우에는 액화 가스 탱크에 기화기를 써서 기화된 기체를 공급하는데 고압의 가스를 사용하는 바 가스의 소모량이 매우 많으므로 생산용인 대형의 HIP 장치에는 가스를 회수하는 장치를 부착시키며 이럴 경우 대체로 공급된 가스의 약 70% 정도를 회수하여 재사용할 수 있다.

압축기는 가압하고자 하는 가스를 압력용기 내부로 공급하는 구실을 하는데 일반 가스 cylinder의 압력이 10~15 MPa 정도에 불과하지만, HIP 처리

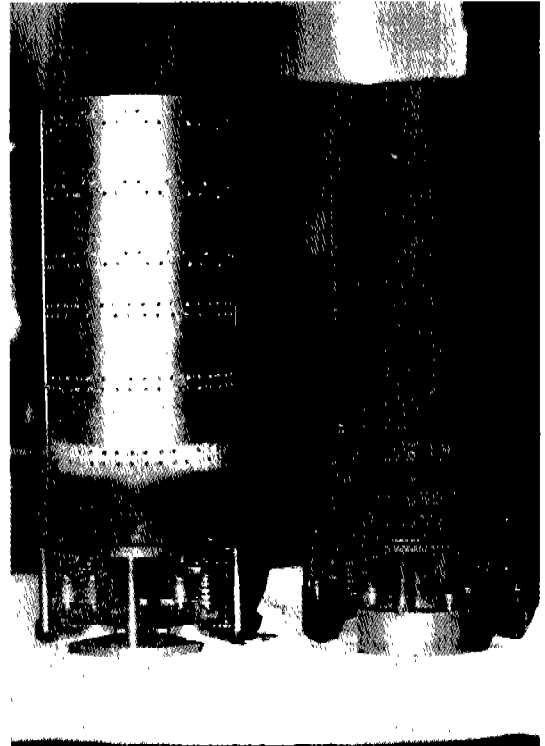


Fig. 9. Photograph of molybdenum furnace (left) and graphite furnace (right) in HIP equipment.

에는 보통 100~200 MPa의 고압을 요구하므로, 가스 cylinder에서 공급되는 가스를 다시 가압하여 공급하는 역할을 한다. 보통 diaphragm식 2 stage hydraulic oil compressor가 사용된다.

HIP 장비는 고압가스가 사용되는 만큼 만일의 사고에 대비하기 위해서 vessel이 놓여 있는 방에는 원칙적으로 방호벽이 설치되어야 하며, 때로는 vessel을 지하에 매설하는 경우도 있다. HIP 장비의 사용상 가장 신중하게 고려하여야 하는 것이 furnace 부분인데, 사용하는 분위기, 최대 사용온도 등에 따라서 조건에 맞는 furnace를 선택하여야 한다.

4.3. Furnace의 선택

표 1은 사용조건에 따른 furnace의 종류를 열거하였는데 보통 graphite 발열체를 사용한 것이 가장 널리 사용되며 그 이유는 고온까지 처리가능하며 유지 보수도 비교적 수월하기 때문이다. 그러나 graphite 발열체를 사용하는 경우에는 시편이 graphite

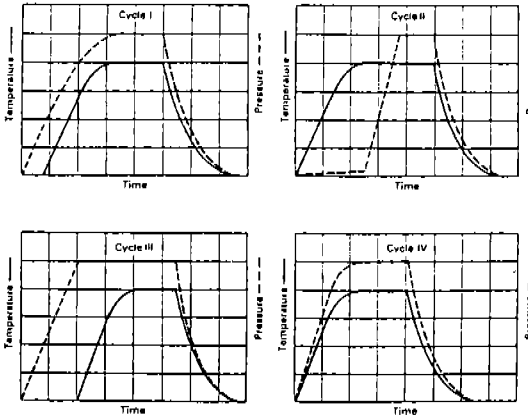


Fig. 10. Typical Temperature-Pressure-Time schedules for HIP treatment.²⁴⁾

contamination을 받기 쉬워서, 색상이 변색되던가 기타 얼룩 같은 반점이 생기는 문제점 등이 있다. 물성에 영향을 크게 미치지 않는 경우에는 무방하지만 금속을 HIP 처리할 때는 표면에 carbide 조직이 생길 우려가 있으므로 물성에 영향이 미칠 수도 있는데 이러한 경우에는 graphite 대신 molybdenum 발열체로 사용하는 것이 더 유리하다.

Molybdenum 발열체는 최고 사용온도는 다소 낮지만 분위기 오염이 없는 장점을 지니고 있다. 따라서 일반적으로 금속은 HIP 처리할 때는 Molybdenum 발열체로 사용하고, 이보다 높은 온도를 요구하는 Ceramic의 HIP 처리로 주는 graphite 발열체가 사용된다.

일반적인 HIP 장치는 graphite 발열체나 molybdenum 발열체로 쉽게 교체할 수 있도록 고안되어 있다. 전체 저항이 서로 비슷하기 때문에 별도의 전력변환장치 없이 furnace part만 바꿔서 vessel에 끼워 넣을 수 있다. 그림 9는 graphite furnace와 molybdenum furnace의 사진으로 외형 크기가 동일하고, 전극에 쉽게 꽂을 수 있는 구조로 되어 있음을 볼 수 있다. 이렇게 furnace가 교체되면 furnace 주위를 단열시켜 주는 insulator도 함께 교체되어야 하는데 이것도 외관 크기가 동일해서 손쉽게 교체될 수 있다.

4.4. HIP 처리 schedule

HIP 처리시에는 승온과 승압을 시켜주는 과정에

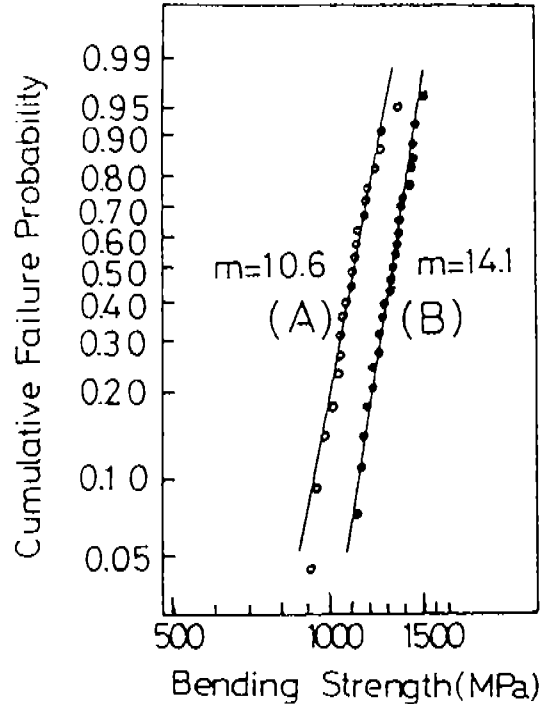


Fig. 11. Weibull probabilities in strength of 2 mol% Y_2O_3 -PSZ (A) sintered at $1400^\circ C$ for 2 h, and (B) isostatically hot-pressed at $1400^\circ C$ and 100 MPa for 0.5 h.

서 치밀화에 크게 영향을 미치는데 그림 10은 널리 사용되는 4가지 승온·승압 schedule을 제시하였으며 각 cycle에서의 특성은 다음과 같다.²⁴⁾

Cycle 1: 온도를 가하기 이전에 먼저 압력을 가하고 곧이어 온도와 압력을 동시에 증가시키는 방법인데 금속 재질의 캡슐을 사용하는 경우 형상이 뒤틀리는 것을 최대한 억제하기에 적합하다.

Cycle 2: 먼저 승온시킨 뒤 압력을 가하는 방법인데 유리질의 캡슐을 선택한 경우는 유리가 연화된 후에 압력을 가하여야만 캡슐이 깨지는 것을 방지할 수 있기 때문에 이 방법이 사용된다.

Cycle 3: 1차적으로 압력만 최고로 올려준 후 온도를 승온시키는 방법인데 최고 압력에 도달한 뒤 온도를 상승시키면 가스가 팽창되어서 압력이 증가된다. 이 방법은 압축기로 승압시킬 수 있는 최고 압력 이상의 고압을 요구할 때 흔히 적용한다. 또한 소성변형(plastic deformation)에 의해 입자의 재결정화를 가장 낮은 온도에서 일으키기 위한 목적으

Table 2. Effect of HIP on Rene 120 fatigue properties (0~586 MPa, 871°C, 0.5 Hz)

	As cast	HIP 4 hrs, 103 MPa (15KSI)	
		1177°C	1204°C
Cycles to failure	2487	8543	24919
	2300	10933	13052
	773	13685	5723
N_f	1853	11053	12077

로도 사용된다.

Cycle 4: 온도와 압력을 동시에 증가시키는 방법으로 가장 널리 사용되며, 온도가 증가되면서 기체의 팽창에 의한 압력상승 효과가 동시에 일어나므로 가장 경제적인 방법이다. 승압시키는데 소요되는 시간도 단축시킬 수 있는 장점이 있다.

5. HIP 처리 효과

HIP 처리시 요구되는 특성은 무엇보다도 치밀화된 소결체를 grain growth 없이 얻고자 하는 것이다. 상압소결 시스템에서는 소결온도를 높이면 밀도는 증가되지만, 이와 더불어 grain growth가 일어나서 실질적으로 강도 증진 효과는 별로 얻어지지 않는다. 그러나 HIP 처리시에는 소결온도를 높이는 대신 압력을 가해주므로 비교적 낮은 온도에서 치밀화된 소결체가 얻어지며, processing 과정에서 defect의 요인으로 존재할 수 있는 macropore 등을 제거시켜 줄 수 있는 장점이 있다. 따라서 HIP 처리함으로써 catastrophic failure의 원인이 될 수 있는 defect 등이 제거되므로 Weibull modulus가 향상되고 피로 저항도 증진시킬 수 있게 된다.

앞에서 소개된 그림 7은 sinter plus HIP 처리시 소결밀도가 상승하는 것을 보여주는데, 이렇게 HIP 처리된 시편은 절삭 공구로 제조하였을 때 수명은 Hot press된 경우와 동등하거나 그 이상의 성능을 발휘하게 된다.

그림 11은 부분안정화 ZrO₂를 상압소결한 것과 HIP 처리했을 때의 강도 측정 및 Weibull modulus 계산 결과인데 강도가 약 20% 증가할 뿐만 아니라 Weibull modulus도 10.6에서 14.1로 증진되어 신뢰성이 향상되는 것을 알 수 있다.

Table 3. HIP treatment conditions for various materials

Purpose	Material	Temp. (°C)	Pressure (MPa)
Consolidation	High speed steel	1150	80
	sus 316	1100	100
	Rene 95	1120	100
	Ti-6Al-4V	900	100
Defect healing	WC-Co	1350	100
	Al ₂ O ₃ -TiC	1400	100
	Mn·Zn Ferrite	1200	100
	PZT	1100	90
	Mo	1350	200
	Al ₂ O ₃	1400	100
	Si ₃ N ₄ (5% Y ₂ O ₃)	1750	200
	Al alloy (A 356)	500	80
	Mg alloy (AZ 90)	370	80
Inconel 738	1180	100	

표 2는 Rene 120 금속을 HIP 처리했을 때 피로에 대한 수명을 측정한 것으로 주조품 자체는 평균 1853 회에서 파괴가 일어났지만 HIP 처리를 하면 수명이 현저하게 증가되는 것을 볼 수 있다. 특히 이런 피로에 대한 수명증대는 금속에서 현저하게 향상된다.

한편 HIP 처리는 치밀화에 기여하는 외에도 접합에 응용할 수 있다.²⁵⁾

이 접합의 근본개념은 금속표면에 세라믹을 접착시키고 열과 압력을 가하여 원자간의 확산반응을 일으켜서 접합시키는 diffusion bonding이다. 이때는 금속과 ceramic간의 열팽창 계수가 비슷해야만 높은 접합 강도를 기대할 수 있는데 주로 1) ceramic 소결체와 금속의 접합, 2) plasma spray된 ceramic 피막과 금속의 접합, 3) 분체 ceramic과 금속의 접합 등이 적용되고 있으나 아직 널리 실용화는 되지 못하고 있다.

6. HIP 이용 예

재료가 어떤 부품 또는 시스템으로 적용되기 위해서는 그것이 요구하는 물성을 만족시킬 수 있는 소재가 개발되어야 한다. HIP을 이용하면 이론치에 가까운 물성을 지닌 재료를 얻는 것이 용이해지는데, 소결조제 등을 첨가하는 필요가 적어지고, 상압소결

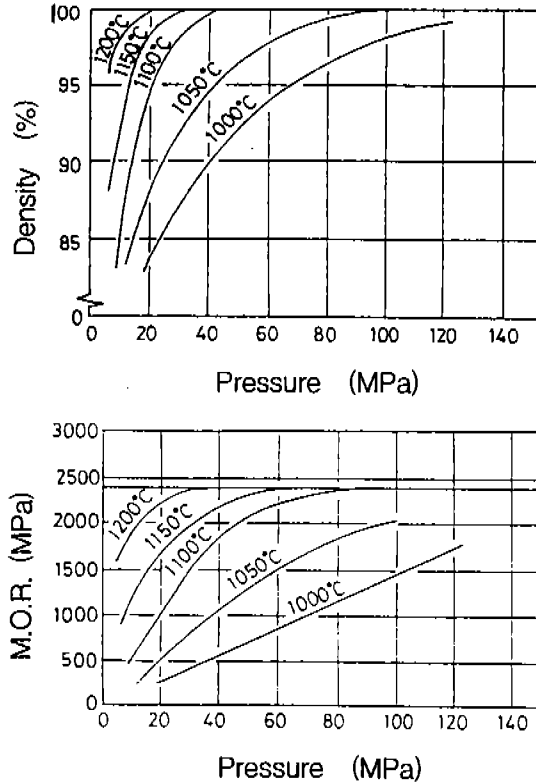


Fig. 12. Relative density and strength of HIP treated high speed steel for 30 min at various temperature (SKH 55V).

체에 비해 우수한 물성이 얻어진다. 따라서 고밀도, 고순도의 재료개발에는 HIP이 거의 필연적으로 사용되는데 그 응용분야 및 처리조건은 표 3과 같다.

주로 금속소재는 비교적 낮은 압력(100 MPa) 이하로도 쉽게 치밀화가 되며, 결합제거를 위해서도 금속, ceramic 등에 널리 사용된다. 아래에서는 분야별로 HIP이 사용되는 이용 예를 간략하게 서술하고자 한다.

6.1. 분말 고속도 공구강

분말 하이스강의 경우 gas atomized된 분말을 capsule로 밀봉하고 온도 1000~1200°C 압력 50~150 MPa에서 1~4시간 처리하는 것이 가장 일반적이는데, HIP 처리한 시편의 밀도 및 꺾임강도의 변화치는 그림 12와 같다.

이렇게 HIP 처리되면 인성이 높아지고 공구의 수명이 증대되며 입자 성장이 일어나지 않아 열간

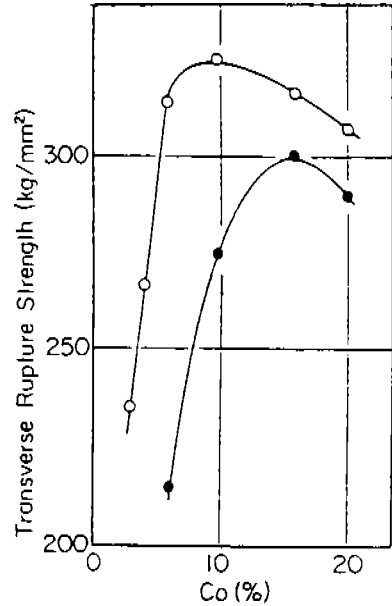


Fig. 13. Effect of HIP treatment of WC-Co materials. ○: after HIP treatment, ●: before HIP treatment.

및 냉간가공성이 좋아지며 탄화물도 균일하게 분포되어 있어 열처리시 불균일한 변형이 적어진다.

6.2. 초경합금

일본에서는 1971년부터 초경합금에 HIP 처리를 시작하였는데 가장 큰 목적은 결함제거 이었다. 초경합금은 일반적으로 capsule을 사용하지 않고 sinter plus HIP 처리방법이 많이 사용된다. Ar 가스를 압력매체로 하여 1300~1350°C(초경합금에서 액상 생성온도)에서 100 MPa 정도의 압력으로 HIP 처리한다. 이때 HIP 처리된 초경합금의 강도 변화는 그림 13과 같다. HIP 처리시의 강도 증가는 초경합금 matrix의 강도가 증가하는 것이 아니고 기공의 감소에 기인하는 것이 실험적으로 입증되어 있다.

6.3. Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, ZrO₂ 등의 구조 요업재료

Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, ZrO₂ 등의 요업재료는 구조재료용 요업체로서 가장 널리 쓰이는 소재들인데, 이들은 모두 HIP 처리를 하여서 치밀화 및 결함제거를 해준다.

이들 재료는 Griffith의 이론처럼 결함의 크기가

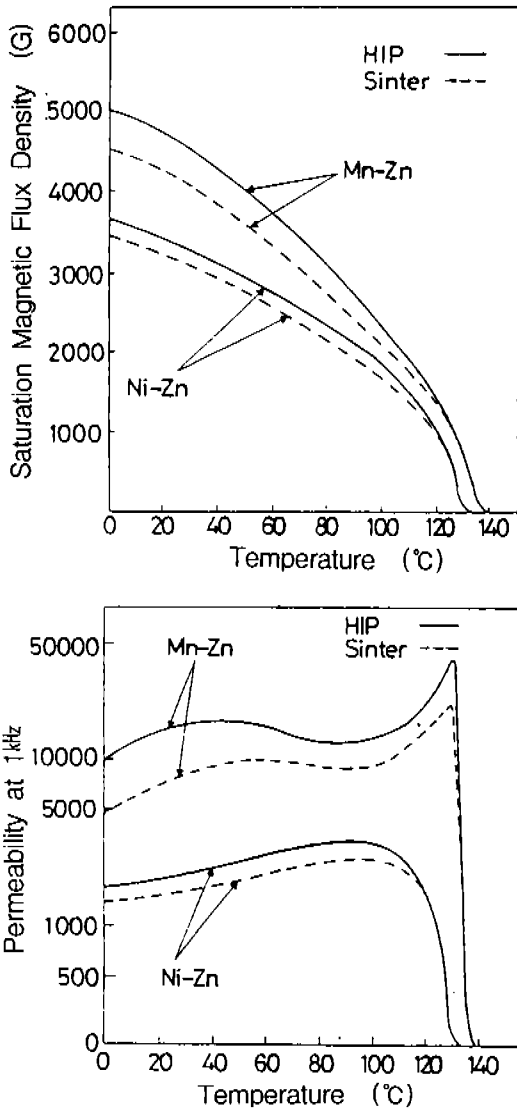


Fig. 14. Effect of HIP treatment of magnetic material on the saturation magnetic flux density and permeability.

강도에 직접적인 영향을 크게 미치게 되므로 결함의 크기를 줄이는 것은 매우 중요할 뿐더러 재료의 신뢰성을 높여줄 수 있게 된다. 여기서 신뢰성이란 파괴강도의 편차를 줄여서 재료의 설계를 가능하게 해 준다는 것을 의미한다. Ceramic 절삭공구 같은 초경질료를 제조하는데 널리 사용된다.

6.4. 자성재료

자성재료로서 Mn-Zn ferrite나 Ni-Zn ferrite는 HIP 처리하여 고밀도화 시킴으로써, 입자성장을 억제할 수 있다. 그림 14는 포화자속밀도가 상승하고 또한 투자율도 증가하여 자성재료로서의 성능이 향상되는 것을 보여주고 있다. 이 자성재료는 소재가 주로 산화물이므로 HIP 처리 분위기가 산소분위기인 것이 좋다. 따라서 발열체가 널리 사용되는 graphite나 molybdenum 발열체는 적당하지가 않다.

시편을 1100~1300°C에서 3시간 동안 1차 소결한 뒤 1200°C에서 100 MPa의 압력으로 HIP 처리하는데 만일 환원성 분위기에서 HIP 처리한 경우에는 시편 표면의 산소가 부족하게 되므로 표면을 연삭으로 제거하거나 다시 공기 중에서 annealing하여 주는 것이 좋다.

6.5. 광학재료

투광성 Ceramics는 널리 사용되는 재료인데 단결정이 아닌 다결정 ceramics에서는 기공이 전혀 없는 완전 치밀화가 이루어져야 하고 입자 성장도 제거해야만 얻어질 수 있다. Hot press로도 PLZT 같은 ceramic 소재를 투광성으로 제조할 수는 있으나, 시편의 크기가 커지고 형상이 복잡해질 때는 HIP 처리가 효과적이다.

MgF₂같은 소재는 600~700°C에서 100 MPa의 압력으로 HIP 처리할 경우 3~5 μm 파장의 적외선 투과율이 매우 좋은 광학재료를 얻을 수 있다.²⁶⁾

7. 결 론

분말야금 또는 ceramics에서 HIP 처리는 가스 압력의 도움으로 치밀화가 촉진되고, 결함을 제거할 수 있으며, hot pressing 방법에 비해 복잡한 형상의 제품을 제조할 수 있다는 장점 때문에 그 사용이 증대되고 있다. HIP 처리시 최종적으로 얻고자 하는 시편의 형상, 시편의 요구 물성, 제조 방법 등을 고려하여 가장 적당한 HIP 처리 조건을 선정한다면 향후 소재 분야에서 물성 및 생산성 향상에 크게 기여할 수 있다고 믿어진다.

참 고 문 헌

1. T. Hellmann: *Review of the HIP Development: HIP of Metals and Alloys, Technology and Applications Today*, in HIP; Proc. International Conference on Hot Isostatic Pressing-Theories and Application, ed. T. Garvare, CENTEK publishers, Lulea, Sweden, 3-13 1988
2. M. F. Ashby: *The Role of Modelling in the Control of Hot Isostatic Pressing*, in Proceedings of International Conference on Hip Isostatic Pressing of Materials : Applications and Developments, Antwerpen, 25-27, April 1988, Royal Flemish Society of Engineers, 1.1-1.9 1988
3. E. Arzt, M. F. Ashby and K. E. Easterling: *Practical Applications of Hip-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies*, Met. Trans., **14A** (1983) 211-221
4. F. B. Swinkels, D. S. Wilkinson, E. Arzt and M. F. Ashby: *Mechanisms of Hot Isostatic Pressing* Acta Metall., **31** (1983) 1829-40
5. M. F. Ashby: *Hot Isostatic Pressing Diagrams, HIP 487* Cambridge University, Engineering Department, 1987
6. A. S. Helle, K. E. Easterling and M. F. Ashby: *Hot-Isostatic pressing Diagrams; New Development*, Acta Metall., **33**(12) (1985) 2163-74
7. S. H. Lee: *Pore Elimination During the Hot Isostatic Pressing of Presintered Al_2O_3* , Ph. D. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea, 1990
8. S. H. Lee, J. K. Yang and D. Y. Kim: *Elimination of Large Pore During the Hot Isostatic Pressing of Presintered Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **76**(4) (1993) 880-84
9. E. W. Richerson and J. M. Wimmer: *Properties of Isostatically Hot Pressed Silicon Nitride*, J. Am. Ceram. Soc., **66**(9) (1983) C173-76
10. K. Tanaka and K. Ishizaki: P92 in Sintering of Advanced Materials-Application of Hot Isostatic Pressing, Uchida Rokakuho Publishing Co., Tokyo, 1987
11. Rino Choi: *A Study on Microstructure and Toughening of HIPped Si_3N_4/Si_3N_4 -whisker Composites*, M. S. Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea, 1994
12. J. Adlerborn and H. Larker: *Method of Manufacturing an Object of Silicon Nitride*, U.S. Pat. 4112143, 1978
13. D. W. Budworth: *Theory of Pore Closure During Sintering*, Trans. Brit. Ceram. Soc., **69**(1) (1970) 29-31
14. A. P. Drushitz and J. G. Shroth: *Hot Isostatic Pressing of a Presintered Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **72**(9) (1989) 1591-97
15. C. J. Havel: *Glass Bag Hot Isostatic Pressing of Superalloys*, pp. 43-68 in the Proc. of 3rd Int. Sym. on Electroslag and Other Special Melting Technology, Mellon Institute, Pittsburgh, PA., 1971
16. J. Heinrich and M. Bohmer: DE 3403917 C1, 1985
17. in *Powder Metallurgy of Titanium Alloys*, p. 257 Edited by F. H. Fores and J. E. Smugeresky, The Metallurgical Society of AIME, 1980
18. S. J. Paprocki, E. S. Hodge, D. C. Carmichael and P. J. Gripshover: *Gas Pressure Bonding of Zircaloy Clad Flat-Plato Uranium Dioxide Fuel Elements*, BMI-1374, 1959
19. E. S. Hodge, P. J. Gripshover and H. D. Hanes: *Properties of Gas Pressure Consolidated Beryllium Powder*, Presented at the 2nd Int. Conf. AIME, 1964
20. A. Kasak, G. Steven and T. A. Neumeyer, *High Speed Tool Steels by Particle Metallurgy*, Paper 720182, Presented at SAE Automotive Engineering Congress, 1972
21. T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi: *Fabrication of Si_3N_4 by Hot Isostatic Pressing*, Am. Ceram. Soc. Bull., **60**(11) (1981) 1225-28
22. M. Furukawa, *Alumina Ceramic Tools*, Am. Ceram. Soc. Bull., **62**(12) (1983) 1384-87
23. S. Hori, M. Yoshimura and S. Somiya: *Strength-Toughness Relations in Sintered and Isostatically Hot-Pressed ZrO_2 Toughened Al_2O_3* , J. Am. Ceram. Soc., **69**(3) (1986) 169-72
24. Buekenhout and P. Alt: *Hot Isostatic Pressing of Metal Powders*, Key Engineering Materials., **29-31**, (1989) 207-24
25. K. Tanaka and K. Ishizaki: P121 in Sintering of Advanced Materials-Application of Hot Isostatic Pressing, Uchida Rokakuho Publishing Co., Tokyo, 1987
26. K. Tanaka and K. Ishizaki: P155 in Sintering of Advanced Materials-Application of Hot Isostatic Pressing, Uchida Rokakuho Publishing Co., Tokyo, 1987