

〈논 문〉

지르코니아 분말 성형체의 고온 치밀화 거동과 결정립 성장

김 홍 기* · 김 기 태**

(1996년 1월 13일 접수)

Densification Behavior and Grain Growth of Zirconia Powder Compacts at High Temperature

H. G. Kim and K. T. Kim

Key Words : Zirconia(지르코니아), Constitutive Model(구성 모델), Diffusional Creep(확산 크리프), Power-law Creep(멱수법칙 크리프), Densification(치밀화), Grain Growth(결정립 성장)

Abstract

Densification behavior and grain growth of zirconia powder compacts are investigated under high temperature. Experimental data are obtained for zirconia powder under pressureless sintering, sinter forging and hot isostatic pressing. The constitutive equations by Kwon et al. are used for diffusional creep and grain growth. The constitutive equations by McMeeking and co-workers are also included to study the effect of power-law creep. These constitutive equations are implemented into a finite element program (ABAQUS) to investigate the friction effect during sinter forging and the canning effect during hot isostatic pressing. The agreements between experimental data and finite element results are very good in pressureless sintering and hot isostatic pressing, but not as good in sinter forging.

1. 서 론

세라믹은 우수한 물리적 특성과 기계적 특성을 가지고 있으므로 구조용 소재로서의 중요성이 증대되고 있다.⁽¹⁾ 지르코니아는 높은 용융점과 우수한 내부식성으로 인해 내화물 재료나 고온의 화학공정의 구조용 재료로 많이 사용되고 있다. 또한, 고인성, 고강도 등의 우수한 기계적 물성으로 인해 펌프부품, 엔진부품, 압출다이 등 다양한 부품에 대한 개발이 진행되고 있다.⁽²⁾

세라믹 소재를 사용한 부품 제조공정에는 상압 소결 (pressureless sintering), 금형압축 소결 (die pressing), 열간 등가압 소결 (hot isostatic pressing), 일축압축 소결 (sinter forging) 등이 연구되고 있다.⁽³⁾ 이와 같은 부품 성형공정은 제조공정이 복잡할 뿐만 아니라 제조공정에 따라 기계적 특성이 크게 달라질 수 있다. 우수한 기계적 특성을 갖는 세라믹 부품의 성형을 위해서는 잔류기공을 최소화시킬 수 있으며, 결정립 성장을 최대한 억제할 수 있어야 한다. 또한, 세라믹 부품은 가공성이 좋지 않으므로 최종 형상에 가까운 제품을 성형하기 위한 최적 공정 및 공정변수의 결정이 중요하다. 이를 위해서는 단순한 시행착오법에 의한 해결이 아니라

*포항공과대학교 대학원

**회원, 포항공과대학교 기계공학과

고온에서의 세라믹의 치밀화 거동과 결정립 성장을 예측할 수 있는 구성 모델이 필요하다.

세라믹이 고온 치밀화는 크게 확산 크리프와 역수법칙 크리프에 의한 치밀화로 나눌 수 있다. 확산 크리프 구성 모델은 Coble,⁽⁴⁾ Helle,⁽⁵⁾ Du와 Cock⁽⁶⁾ 등에 의해 연구되어 왔다. 최근에 Kwon^(7,8) 등은 3차원 응력하에서의 확산 크리프에 의한 변형을 속도식을 구하였고, 이를 알루미늄 분말의 다양한 성형실험을 통하여 비교하였다.

한편 결정립의 크기는 세라믹 부품의 기계적 성질에 영향을 미칠 뿐만 아니라 세라믹의 고온 성형 중 치밀화 속도에 영향을 미치므로 이에 대한 고려가 아주 중요하다. 세라믹의 고온 성형공정 중 결정립 성장에 관한 연구는 Wilkinson과 Cáceres,⁽⁹⁾ Besson과 Abouaf,⁽¹⁰⁾ Kwon^(7,8) 등에 의해 연구되었다.

또한 역수법칙 크리프는 높은 응력상태에서 주된 치밀화 기구로 작용하며, 역수법칙 크리프 구성 모델은 Ashby^(5,11) 등과 McMeeking^(12,13) 등에 의해 연구되었다.

본 논문에서는 3 mol% Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아 분말에 대한 상압 소결, 일축압축 소결, 열간 등가압 소결 등의 고온 치밀화 실험을 수행하고, Kwon^(7,8) 등이 제안한 결정립 성장 속도식 및 확산 크리프 구성 모델과 Kuhn과 McMeeking⁽¹²⁾이 제안한 초기 치밀화단계에서의 역수법칙 구성 모델 및 Sofronis와 McMeeking⁽¹³⁾이 제안한 말기 치밀화단계에서 역수법칙 구성 모델을 유한요소해석에 적용하여 실험치와 비교 검토하였다.

2. 실험

실험에는 3 mol% Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아 분말(HSY-3.0, Daiichi-Kigenso Kagaku Kogyo Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 이 분말의 화학적 성분과 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다.

2.1 시편 준비

세라믹과 같이 입자크기가 작은 분말에 입자들이 서로 응집된 대형 응집입자가 존재할 경우 비정상 결정립 성장(abnormal grain growth)을 야기시킬 수 있기 때문^(3,14)에 응집입자를 최소화하기 위하여 지르코니아 분말을 최소 24시간이상 불밀하였다.

상압 소결을 위한 시편은 직경이 20 mm인 초경

Table 1 Chemical composition and physical properties of HSY-3.0 Zirconia powder

Average particle size (μm)	0.53
Specific surface area (m^2/g)	6.4
Chemical composition (wt %)	
ZrO ₂	94.06
Y ₂ O ₃	5.41
CaO	0.02
Na ₂ O	0.01
Loss of ignition	0.13

금형에 분말 10 g을 넣고, 40 MPa의 압력으로 성형을 하였다. 이때 금형 내부의 마찰을 줄이기 위해 금형 내부 벽면에 흑연코팅을 하였다. 균일한 밀도분포를 갖는 성형체를 얻기 위하여 이 성형체를 다시 냉간 정수압 성형기(Cold Isostatic Press, Kobelco)에서 196 MPa의 압력을 가하여 냉간 정수압 성형을 하였다. 최종 시편의 평균 직경은 18.6 mm, 평균 높이는 12.6 mm이며, 평균 상대 밀도는 0.481이다.

일축압축 소결을 위한 시편은 직경이 7 mm인 초경 금형에 분말 1 g을 넣고, 40 MPa의 압력으로 성형하였다. 이 성형체를 다시 196 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하고 적절한 강도를 갖게 하기 위하여 1250°C에서 20분간 상압 소결을 하였다. 최종 시편의 평균 직경은 6.15 mm, 평균 높이는 8.61 mm이며, 평균 상대밀도는 0.643이다.

열간 등가압 소결을 위한 시편은 내경이 22.5 mm이고, 두께가 1 mm인 스테인레스 스틸용기에 분말 40 g을 채우고, 40 MPa의 압력으로 가압하여 초기 상대밀도가 0.44인 성형체를 만들었다. 그 후 500°C에서 5시간 동안 탈가스작업을 한 후 용기를 밀봉하였다.

2.2 실험방법

상압 소결실험은 진공로에서 수행하였으며, 분당 10°C로 실험온도가 1300, 1350, 1400°C까지 승온하였다. 실험온도에서의 유지시간은 0분에서 최고 600분까지였고, 유지시간이 끝난 후 바로 전원을 차단하여 자연냉각시켰다.

일축압축 소결실험은 진공분위기 소결로 내에서 대기압의 아르곤분위기로 시편에 일정하중(constant load)을 가하여 수행하였다. 실험조건은 분당 10°C로 실험온도(1300과 1350°C)까지 승온한 후 바로 하중을 가하였다. 하중과 온도의 유지시간은 실험 조건의 하중이 가해진 때부터 최대 90분이었다.

축방향 변위는 고온 변위 측정장비를 사용하여 연속적으로 컴퓨터에 입력하였다. 압반은 시편과 흑연 재질의 압축 지그가 서로 반응하는 것을 피하기 위하여 고온에서의 크리프 저항성이 좋은 SiC 압반을 사용하였고, 압반과 시편 사이에서의 마찰을 줄이기 위하여 두께가 0.0127 mm인 탄탈륨 박판을 삽입하였다.

열간 등가압 소결실험은 온도와 압력을 자동제어할 수 있는 열간 등가압 성형기(Hot Isostatic Press, Kobelco System 30T)를 사용하여 실험하였다. 실험조건은 먼저 7.8 MPa의 압력을 가하고 분당 10°C로 승온시켰다. 실험압력(25 MPa과 50 MPa)에 도달하면 압력을 일정하게 유지하면서 실험온도 1200°C까지 승온하였다.

2.3 밀도측정 및 미세구조 관찰

상압 소결과 일축압축 소결이 끝난 시편은 아르키메데스법을 이용하여 밀도측정을 하였다. 또한, 시편은 높이방향으로 잘라서 절단면을 표면 연마하고, 실험온도보다 50°C 낮은 온도로 20분간 공기 중에서 열적 에칭을 한 후 금으로 코팅을 하고, 주사전자현미경 사진을 찍었다. 평균 결정립 크기 G 는 일직성이 입계와 만나는 평균 교점거리(average linear intercept length) G_x 를 측정하고, 다음의 관계식을 이용하여 구하였다.⁽⁸⁾

$$G = 1.56G_x \tag{1}$$

열간 등가압 소결실험이 끝난 시편은 왕수에 넣어 용기로 사용된 스테인레스 스틸관을 녹인 후 지르코니아 분말 성형체만을 얻어 아르키메데스방법으로 밀도를 측정하였다.

3. 이론적 배경

일반적으로 세라믹 분말의 치밀화 거동은 상대밀도가 0.9 이하의 초기단계와 0.9 이상인 말기단계의 두 단계로 크게 나누어 고려되고 있다.^(5, 11)

초기단계에서는 주로 분말 입자간의 상호 접촉변

형에 의하여 접촉면을 넓히거나 접촉하는 입자의 수를 증가하면서 치밀화가 이루어진다. 말기단계에서는 상대밀도가 증가함에 따라 접촉면이 커져서 기공들이 고립되어 독립적으로 존재하게 되고 고립된 기공들의 수축에 의하여 치밀화가 일어난다.

고온에서의 세라믹 분말의 치밀화 기구로는 크게 확산 크리프와 역수법칙 크리프를 생각할 수 있다. 확산 크리프는 작은 응력상태 혹은 입자 크기가 작은 세라믹과 같은 분말의 주된 치밀화 기구이고, 역수법칙 크리프는 높은 응력상태에서 주된 치밀화 기구이다.⁽¹⁵⁾

3.1 확산 크리프

일반적으로 다공질 재료에서 확산 크리프 포텐셜 Ψ 은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Psi = \frac{1}{6\mu} \sigma_e^2 + \frac{1}{2K} (\sigma_m - \sigma_s)^2 \tag{2}$$

여기서, σ_m , σ_e 및 σ_s 는 각각 가해진 응력의 정수 성분과 유효응력 성분 및 상압 소결시의 소결 구동력인 소결 포텐셜(sintering potential)을 나타낸다. 또한 μ 와 K 는 각각 분말 성형체의 상당 전단점성계수와 상당 체적점성계수를 나타낸다.

크리프 변형률 속도식은 크리프 포텐셜로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma_{ij}} \tag{3}$$

식 (2)와 (3)으로부터 확산 크리프에 의한 크리프 변형률 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}'}{2\mu} + \frac{1}{3K} (\sigma_m - \sigma_s) \delta_{ij} \tag{4}$$

식 (4)에서 σ_{ij}' 과 δ_{ij} 는 각각 가해진 응력의 편차 성분의 크로넨커 델타(Kronecker delta)를 나타낸다.

Kwon^(7, 8) 등은 초기단계와 말기단계에서 상당 전단점성계수 μ 와 상당 체적점성계수 K 를 구하여 초기단계와 말기단계에서 크리프 포텐셜과 크리프 변형률 속도식을 다음과 같이 구하였다.

초기단계($D_0 < D < 0.9$)에서의 크리프 포텐셜과 크리프 변형률 속도식은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Psi = \frac{(1 - D_0)}{D(D - D_0)} \frac{\mathcal{D}_{eff}^{(a)} \Omega}{kTR^3}$$

$$\cdot \left\{ \frac{C_1}{2D} \sigma_e^2 + C_2 \frac{3(1-D_0)}{2(D-D_0)} (\sigma_m - \sigma_s)^2 \right\} \quad (5)$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{(1-D_0)}{D(D-D_0)} \frac{\mathcal{D}_{eff}^{(g)} \Omega}{kTR^3} \cdot \left\{ \frac{3C_1}{2D} \sigma'_{ij} + C_2 \frac{(1-D_0)}{(D-D_0)} (\sigma_m - \sigma_s) \delta_{ij} \right\} \quad (6)$$

여기서,

$$\mathcal{D}_{eff}^{(g)} = \delta \mathcal{D}_b + R(D-D_0) \mathcal{D}_v$$

식 (5)와 (6)에서 D_0 , $\mathcal{D}_{eff}^{(g)}$, Ω , k , R 및 T 는 각각 초기 상대밀도, 초기단계에서의 유효 확산계수, 원자체적, 볼츠만상수, 입자의 반경 및 절대온도를 나타낸다. 또한 δ , \mathcal{D}_b 및 \mathcal{D}_v 는 각각 입계의 두께, 입계확산계수 및 체적확산계수를 나타낸다. 식 (5)와 (6)에서 C_1 은 재료상수이며, C_2 는 같은 크기의 구형 분말입자의 성형을 가정한 경우 43/3이 되어야 하나⁽⁵⁾ 실제 실험에 사용한 분말입자의 경우 크기가 일정하지 않고, 형상도 완전한 구형이 아님을 고려하여 실험치로부터 결정되는 재료상수로 가정하였다.

말기단계 ($0.9 < D < 1$)에서의 크리프 포텐셜과 변형률 속도식은 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\psi = \frac{1}{D} \frac{\mathcal{D}_{eff}^{(g)} \Omega}{kTR^3} \left\{ \frac{C_3}{2} \sigma_e^2 + \frac{3}{2} C_4 (1-D)^{1/2} (\sigma_m - \sigma_s)^2 \right\} \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{D} \frac{\mathcal{D}_{eff}^{(g)} \Omega}{kTR^3} \left\{ \frac{3C_3}{2} \sigma'_{ij} + C_4 (1-D)^{1/2} (\sigma_m - \sigma_s) \delta_{ij} \right\} \quad (8)$$

여기서,

$$\mathcal{D}_{eff}^{(g)} = \delta \mathcal{D}_b + R \left(\frac{1-D}{6D} \right)^{1/3} \mathcal{D}_v$$

식 (7)과 (8)의 $\mathcal{D}_{eff}^{(g)}$ 는 상대밀도 0.9 이상에서의 유효 확산계수이다. 또한, C_3 는 재료상수이며, C_4 는 C_2 와 같은 이유로 실험치로부터 결정되는 재료상수로 가정하였다.

3.2 결정립 성장 속도

고온 치밀화하에서 세라믹 성형체 내의 결정립 성장 속도는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{G} = \dot{G}_s + \dot{G}_d \quad (9)$$

식 (9)에서 \dot{G}_s 와 \dot{G}_d 는 각각 상압 소결에서의 결정립 성장 속도와 외력으로 인한 변형에 의하여 향

상된 결정립 성장 속도를 나타낸다.

상압 소결시의 결정립 성장 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽¹⁰⁾

$$\dot{G}_s = \frac{k}{G^m} \quad (10)$$

식 (10)에서 G 는 결정립의 크기를 나타내며, m 은 재료상수이다. 또한, k 는 온도의 함수로서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k = k_0 \exp(-Q_s/R'T) \quad (11)$$

식 (11)에서 k_0 는 실험치로부터 결정되는 재료상수이며, Q_s 와 R' 은 각각 상압 소결시의 활성화에너지와 가스상수를 나타낸다.

한편 Kwon과 Kim^(8, 15)은 외력으로 인한 변형에 의하여 향상된 결정립 성장 속도를 다음과 같이 제안하였다.

$$\dot{G}_d = k_1 \frac{G}{\phi} (\dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ij} + (\dot{\epsilon}_{kk}^*)^2/3)^{1/2} \quad (12)$$

식 (12)에서 k_1 , ϕ , $\dot{\gamma}_{ij}$, $\dot{\epsilon}_{kk}^*$ 는 각각 재료상수, 응력집중계수, 편차 변형률 속도성분, 순수 외력에 의해 발생된 체적 변형률 속도성분이다. 이때 응력집중계수 ϕ 는 성형체 내부 전체 면적(A)으로 실제 접촉면의 면적(A_e)으로 나눈 값으로 정의되며, 초기단계와 말기단계에서 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽⁸⁾

$$\phi = \frac{(1-D_0)}{D^2(D-D_0)}, \quad \phi = \frac{1}{D} \quad (13)$$

3.3 역수법칙 크리프

Kuhn와 McMeeking⁽¹²⁾은 상대밀도 0.9 이하의 경우에 접촉된 상호 입자의 크리프 변형을 모델링하여 크리프 포텐셜과 크리프 변형률 속도식을 각각 다음과 같이 구하였다.

$$\psi = \frac{\dot{\epsilon}_0 \sigma_0}{n+1} \frac{27\pi}{16\sqrt{3}} \left(\frac{D-D_0}{1-D_0} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \frac{(1-D_0)}{3D^2(D-D_0)} \left[\left(\frac{|\sigma_m|}{\sigma_0} \right)^{(n+1)/n} + \left(\frac{2\sigma_e}{3\sigma_0} \right)^{(n+1)/n} \right] \right\}^n \quad (14)$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_0 \frac{27\pi}{16\sqrt{3}} \left(\frac{D-D_0}{1-D_0} \right)^{1/2} \left\{ \frac{(1-D_0)}{3D^2(D-D_0)} \right\}^n \cdot \left\{ \left(\frac{|\sigma_m|}{\sigma_0} \right)^{(n+1)/n} + \left(\frac{2\sigma_e}{3\sigma_0} \right)^{(n+1)/n} \right\}^{n-1} \cdot \left\{ \left(\frac{|\sigma_m|}{\sigma_0} \right)^{1/n} (\text{sign } \sigma_m) \frac{1}{3} \delta_{ij} + \left(\frac{2\sigma_e}{3\sigma_0} \right)^{1/n} \frac{\sigma'_{ij}}{\sigma_e} \right\} \quad (15)$$

식 (14)와 (15)에서 D_0 , σ_m 및 σ_e 는 각각 분말 성형체의 초기 상태밀도, 정수응력 및 등가응력을 나타내며, $\dot{\epsilon}_0$, σ_0 및 n 는 각각 모재의 기준 변형률 속도와 기준 응력 및 멱수법칙 크리프상수이다.

Sofronis와 McMeeking⁽¹³⁾은 응력공간에서 포텐셜 \tilde{Q} 가 일정해지는 곡면을 유한요소해석에 의하여 근사화하여 정수압 축응력의 경우는 Wilkinson과 Ashby⁽¹⁶⁾가 구호 \tilde{Q} 를 사용하고 순수 편차응력의 경우는 수치해석으로 구한 근사치를 조합하여 크리프 포텐셜과 변형률 속도식을 각각 다음과 같이 구하였다.

$$\Psi = \frac{\dot{\epsilon}_0 \sigma_0}{n+1} \left(\frac{\tilde{Q}}{\sigma_0} \right)^{n+1} \quad (16)$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\tilde{Q}}{\sigma_0} \right)^{n-1} \left[\left(\frac{2-D}{D} \right)^{2n/n+1} \frac{3\sigma'_{ij}}{2\sigma_0} + \left(\frac{3}{2n} \right)^2 \cdot \left\{ \frac{(1-D)n}{(1-(1-D)^{1/n})^n} \right\}^{2/n+1} \frac{\sigma_m}{\sigma_0} \frac{1}{3} \delta_{ij} \right] \quad (17)$$

식 (16)과 (17)에서 \tilde{Q} 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\tilde{Q} = \left[\left(\frac{2-D}{D} \right)^{2n/n+1} \sigma_e^2 + \left\{ \frac{(1-D)n}{(1-(1-D)^{1/n})^n} \right\}^{2/n+1} \left(\frac{3\sigma_m}{2n} \right)^2 \right]^{1/2}$$

4. 실험결과 및 해석

3 mol% Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아의 상압 소결, 일축압축 소결, 열간 등가압 소결 등의 실험을 수행하고, 실험치들을 Kwon^(7,8) 등이 제안한 확산 크리프 구성 모델과 결정립 성장 속도식, Kuhn과 McMeeking,⁽¹²⁾ Sofronis와 McMeeking⁽¹³⁾이 제안한 멱수법칙 크리프 구성 모델을 ABAQUS⁽¹⁷⁾ 사용자 정의 서브루틴인 CREEP에 적용하여 구한 유한요소해석의 계산치와 비교하였다.

Fig. 1(a)와 (b)는 각각 일축압축 소결과 열간 등가압 소결의 유한요소해석에 사용된 유한요소격자와 경계조건을 나타낸다. Fig. 1(a)와 (b) 모두 x축에 대한 대칭과 y축에 대한 축대칭을 고려하여 전체의 1/4만을 해석하였다. 유한요소해석에 사용된 요소는 일축압축 소결의 경우 CAX4(4-node bilinear axisymmetric element)이며, 열간 등가압 소결의 경우 CAX4T(thermally coupled 4-node bilinear axisymmetric element)를 사용하였다. 또한, 일축압축 소결의 해석의 경우 압반은 IRS21A

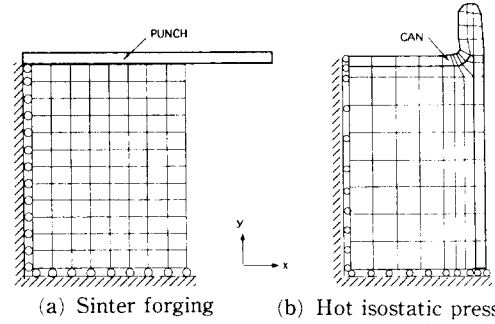


Fig. 1 Finite element meshes and boundary conditions

(axisymmetric rigid surface element) 요소를 사용하였고, 압반과 성형체와의 마찰계수는 고온에서의 일반적인 마찰정도를 고려하여 $\mu=0.3$ 을 사용하였다.⁽¹⁸⁾

한편 확산 크리프와 멱수법칙 크리프에 대해서 상대밀도 0.9 이하의 초기 치밀화단계와 상대밀도 0.9 이상의 말기 치밀화단계에서 서로 다른 모델을 사용하였으므로 구성 모델이 달라지는 경계 부근의 상대밀도는 구간에서는 크리프 포텐셜의 연속성을 위하여 천이구간을 고려하였으며, 이 구간에서의 크리프 포텐셜 Ψ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽¹⁵⁾

$$\Psi = \frac{(D_2 - D)}{D_2 - D_1} \Psi_1 + \frac{(D - D_1)}{D_2 - D_1} \Psi_2 \quad (18)$$

식 (18)에서 Ψ_1 과 Ψ_2 는 각각 초기단계와 말기단계에서의 크리프 포텐셜이며, D_1 과 D_2 는 각각 천이구간이 시작되는 상대밀도와 천이구간이 끝나는 상대밀도를 나타낸다. 본 논문에서는 $D_1=0.85$ 와 $D_2=0.95$ 를 사용하였다.

또한 응력집중계수도 연속성에 의하여 천이구간을 고려하였으며, 이 구간에서의 응력집중계수는 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽⁸⁾

$$\phi = \frac{(D_2 - D)}{(D_2 - D_1)} \phi_1 + \frac{(D - D_1)}{(D_2 - D_1)} \phi_2 \quad (19)$$

식 (19)에서 ϕ_1 과 ϕ_2 는 각각 초기단계와 말기단계에서의 응력집중계수이다. 이 경우에 대해서도 $D_1=0.85$ 와 $D_2=0.95$ 를 사용하였다.

구성 모델을 유한요소해석에 적용하여 실험치와 비교하기 위해서는 여러 재료상수 값들을 결정해야만 한다. 본 논문에서는 멱수법칙 크리프 구성 모델에 필요한 계수는 Wakai와 Nagono⁽¹⁹⁾의 실험 결과로부터 구하였다. 확산 크리프 구성 모델에 필

요한 재료상수는 Kim 등⁽²⁰⁾이 사용한 값을 참조하여 사용하였다. 그러나 유효 확산계수의 경우에는 Kim 등⁽²⁰⁾이 사용한 값이 16 mol% Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아로 평균 입자반경이 30 μm , 실험온도가 1584°C에서 2116°C 사이인 경우⁽²¹⁾에 대한 값이나 본 논문에서 사용한 지르코니아는 3 mol% Y_2O_3 가 첨가되고, 평균 입자크기가 0.53 μm 이며, 실험온도가 1200°C에서 1400°C 사이임을 고려하면 Kim 등⁽²⁰⁾이 사용한 유효 확산계수의 사용이 적절치 않음을 알 수 있다. 따라서 본 논문에서는 각각의 온도에서의 유효 확산계수를 구성 모델이 상압 소결 실험치와 잘 일치하는 값으로 선택하였다.

란편 지르코니아의 소결 포텐셜 값은 문헌상에서 그 값을 찾을 수 없었지만 일반적으로 입자크기가 마이크로미터보다 작은(submicron) 세라믹 분말의 소결 포텐셜 값이 1 MPa 정도의 값 혹은 보다 작은 값으로 알려져 있고,^(22, 23) 지르코니아⁽²⁴⁾와 비슷한 결정립 경계에너지(grain boundary energy)와 표면 자유에너지(surface free energy)를 갖는 알루미늄의 경우⁽¹⁵⁾에 1 MPa의 소결 포텐셜 값을 사용한 것⁽⁶⁻⁸⁾을 참조하면 1 MPa 정도의 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 여러 연구 결과들^(22, 25, 26)은 소결 포텐셜 값이 상대밀도에 따라 크게 변하지 않음을 보여주고 있다. 따라서 본 논문에서는 지르코니아 소결 포텐셜 값으로 구성 모델에 의한 계산치가 실험치와 가장 잘 일치하는 값인 0.5 MPa를 모든 상대밀도 구간에 적용하였다.

또한 구성방정식에 필요한 여러 계수들(C_1 , C_2 , C_3 , C_4 등)은 상압 소결과 일축압축 소결의 상대밀도 및 변형률, 결정립 크기 실험치를 유한요소해석의 계산치가 잘 예측하는 값으로 결정하였다. 이와 같이 결정된 재료상수들을 사용한 구성 모델을 유한요소해석에 적용하여 일축압축 소결에 의한 성형체 내의 결정립 분포와 열간 등가압 소결에 의한 성형체 내의 상대밀도분포 등을 예측하였다.

4.1 상압 소결

Fig. 2는 1300, 1350, 1400°C의 실험온도에서 상압 소결시 소결시간에 따른 결정립 성장의 실험치(○, □, ◇)와 계산치(실선)이다. 계산치(실선)은 식 (10)과 (11)을 이용하여 구하였으며, 식 (10)과 (11)의 재료상수 $m=4$, $Q_s=603.4$ KJ/mol, $k_0=5.692 \times 10^{-19}$ m³/s는 계산치가 실험치와 가장 잘 일치하는 값으로 선택하였다. Fig. 2에서 계산치는

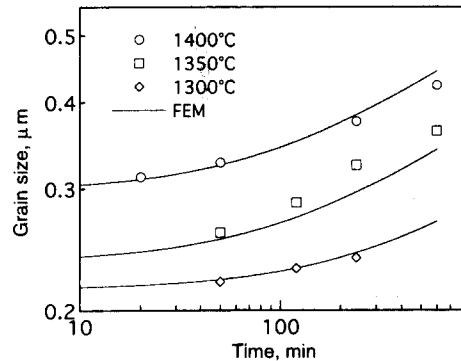


Fig. 2 Variations of grain size with time for zirconia powder compacts under pressureless sintering at 1300, 1350 and 1400°C

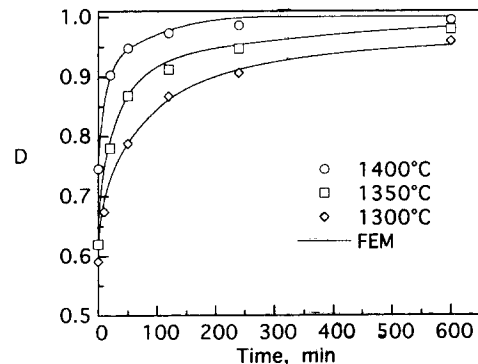


Fig. 3 Variations of relative density with time for zirconia powder compacts under pressureless sintering at 1300, 1350 and 1400°C

실험치와 비교적 잘 일치하고 있으므로 이들 값이 타당함을 알 수 있다.

Fig. 3은 1300, 1350, 1400°C의 실험온도에서 상압 소결실험시 상대밀도 실험치와 구성모델에 의한 계산치가 가장 잘 일치하는 재료상수, C_2 , C_4 및 각 온도에서의 유효 확산계수를 결정하고, 식 (6)과 (8)에 이들 재료상수 값들을 사용하여 구한 계산치(실선)와 실험치(○, □, ◇)를 보여 주고 있다. 여기서, 재료상수 $C_2=1.0$ 과 $C_4=1.0$ 를 구하였다. 또한 각 온도에서 구한 유효 확산계수는 Table 2에 나타내었다.

4.2 일축압축 소결

식 (6)과 (8)의 재료상수 C_1 , C_3 및 식 (12)와 k_1 는 일축압축 소결에서 축방향 변형률, 상대밀도, 결정립 성장의 실험치와 계산치가 잘 일치하는 값

을 선택하였다. Table 2에 본 논문에서 사용한 지르코니아의 재료상수와 물성치를 나타내었다.

Fig. 4(a)와 (b)는 각각 1300°C에서 초기 압축응력 17.9 MPa(○)과 8.8 MPa(□)로 일축압축 소결

Table 2 Material data for Zirconia powder

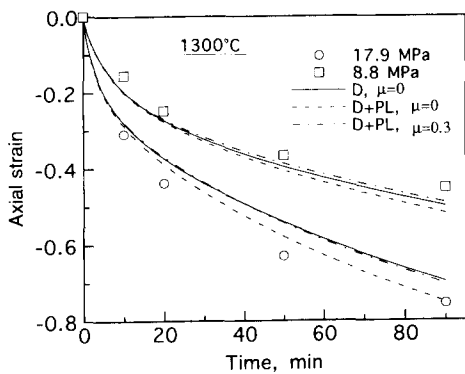
Material property	Unit	Value	Ref.
General properties			
Atomic volume, Ω	m ³	3.36×10^{-29}	(20)
Theoretical density, ρ	Kg/m ³	6080	
Melting temperature, T_m	K	2960	
Surface free energy, γ_s	J/m ³	0.84	(24)
Specific heat, C	J/KgK	400	
Thermal conductivity, k	J/m s k	2.0	
Thermal expansion coefficient, α	/K	10×10^{-6}	
Properties for diffusional creep			
Effective diffusional coefficient			
At 1200°C	m ³ /s	9.15×10^{-25}	
At 1300°C	m ³ /s	4.13×10^{-24}	
At 1350°C	m ³ /s	1.46×10^{-23}	
At 1400°C	m ³ /s	8.78×10^{-23}	
Sintering potential, σ_s	MPa	0.5	
C ₁		1.9	
C ₂		1.0	
C ₃		1.6	
C ₄		1.0	
k ₁		0.2	
k ₀	m ³ /s	5.692×10^{-19}	
Q _s	KJ/mol	603.4	
m		4	
Properties for power-law creep (19)			
n		2	
Reference stress, σ_0	MPa	1480	
Reference strain rate, ϵ_0			
At 1200°C	1/s	0.1046	
At 1300°C	1/s	0.149	
At 1350°C	1/s	0.469	

한 지르코니아 시편의 소결시간에 따른 축방향의 변형률과 반경방향 변형률의 실험치와 유한요소해석에 의한 계산치의 비교를 나타내었다. 축방향 변형률 실험치과 계산치는 소결후 시편의 높이의 실험치와 계산치로부터 계산하였다. 반경방향 변형률 실험치는 일축압축 소결 후의 성형체가 배불림현상으로 반지름이 균일하지 않으므로 체적의 평균치로부터 구하였으며, 마찰을 고려한 유한요소해석에서 역시 배불림현상이 있으므로 체적에 대한 평균 반경방향 변형률을 구하였다. Fig. 4(a)와 (b)에서 실선은 마찰이 없는 경우에 확산 크리프만 고려했을 때의 결과이고, 점선은 마찰이 없는 경우에 확산 크리프와 먹수법칙 크리프를 함께 고려했을 때의 결과이며, 일점쇄선은 마찰계수 $\mu=0.3$ 을 사용하여 확산 크리프와 먹수법칙 크리프를 함께 고려했을 때의 결과이다. 마찰이 없는 경우에는 먹수법

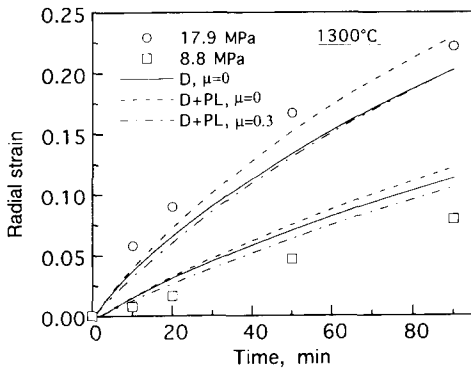
칙 크리프를 함께 고려한 결과가 확산 크리프만 고려한 결과에 비해 축방향과 반경 방향의 변형률을 모두 크게 예측하고 있다. 또한 마찰이 있는 경우에는 마찰이 없는 경우에 비해 축방향의 변형률과 반경방향의 변형률을 작게 예측하고 있다.

Fig. 5는 1300°C에서 초기 압축응력 17.9 MPa (○)과 8.8 MPa (□)로 일축압축 소결한 지르코니아 시편의 소결시간에 따른 상대밀도의 실험치와 유한요소해석에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 상대밀도의 계산치는 전반적으로 실험치보다 낮게 예측함을 볼 수 있다.

Fig. 6은 1300°C에서 초기 압축응력 17.9 MPa (○)과 8.8 MPa (□)로 일축압축 소결한 지르코니아 시편의 소결시간에 따른 성형체의 평균 결정립 크기의 실험치와 유한요소해석에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 계산치와 실험치는 잘 일치함을 볼



(a)



(b)

Fig. 4 Variations of (a) axial strain with time and (b) radial strain with time for zirconia powder compacts under sinter forging at 1300°C

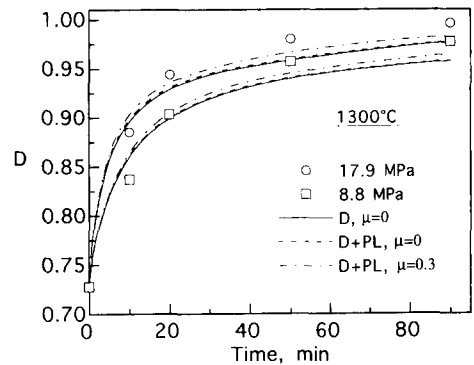


Fig. 5 Variations of relative density with time for zirconia powder compacts under sinter forging at 1300°C

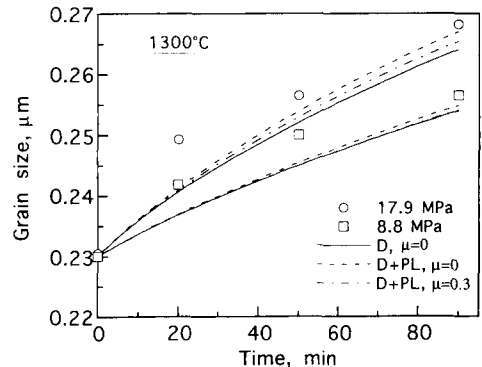


Fig. 6 Variations of average grain size with time for zirconia powder compacts under sinter forging at 1300°C

수 있다. 한편 성형체의 평균 결정립 크기는 다음의 관계식으로부터 구하였다.

$$G_{avg} = \frac{\sum_{i=1}^j G_i V_i}{\sum_{i=1}^j V_i} \quad (20)$$

식 (20)에서 G_i , V_i 및 j 는 각각 i 번째 요소의 결정립 크기, 체적 및 전체 요소의 갯수를 나타낸다.

Fig. 7은 1300°C에서 초기 압축응력 17.9 MPa로 일축압축 소결한 지르코니아 시편의 소결시간 20분과 90분 경과 후의 성형체 내부의 상대밀도분포와 성형체의 변화된 형상을 나타내는 유한요소해석 결과를 나타낸다. 압반과 성형체 사이의 마찰에 의한 배불림현상을 볼 수 있고, 성형체 바깥 표면의 상대밀도가 성형체 내부의 상대밀도에 비해 낮음을 알 수 있다.

Fig. 8은 1300°C에서 초기 압축응력 17.9 MPa로 일축 소결한 지르코니아 시편의 소결시간 90분 경과 후의 결정립 크기를 나타내는 유한요소해석 결과와 성형체 내부 단면의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 유한요소해석 결과와 실험 결과는 모두 결정립 크기가 압반과 성형체가 닿는 성형체 상부의 중심부근에서 가장 작고, 성형체의 바깥 모서리부근에서 가장 크게 성장함을 보이고 있다.

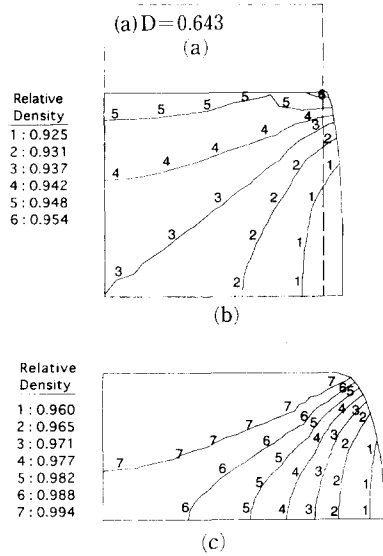


Fig. 7 Relative density contour plots of zirconia powder compact after (a) 0, (b) 29 and (c) 90 min under initial axial stress 17.9 MPa during sinter forging at 1300°C

Fig. 9는 1300°C에서 일축압축 소결(○, □)과 상압 소결(◇)한 시편의 소결시간에 따른 결정립 크기의 변화를 나타낸다. 일축압축 소결에 의한 시편의 결정립 크기의 성장 속도는 상압 소결에 비해 훨씬 큼을 알 수 있는데 이는 일축압축 소결의 경우 외력에 의해 향상된 동적 결정립 성장에 기인한

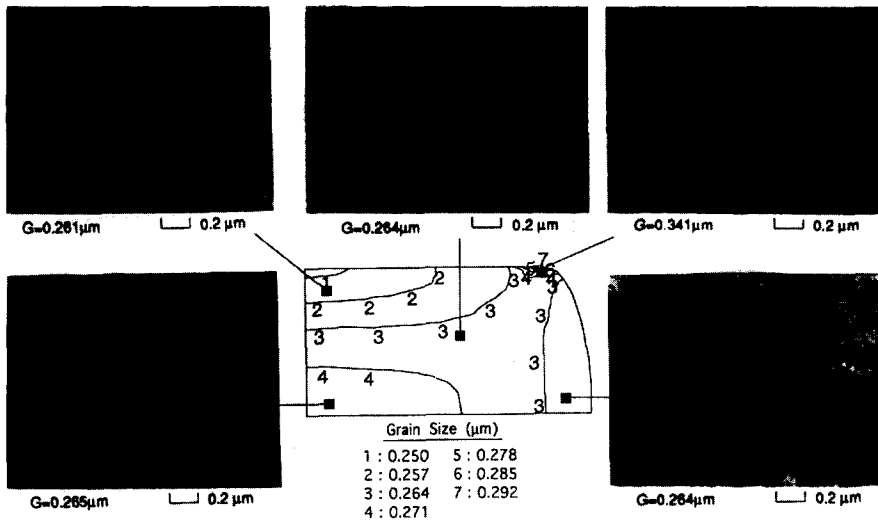


Fig. 8 Scanning electron micrographs and finite calculations for grain size at the cross-section of a zirconia powder compact after 90 min under initial axial stress 17.9 MPa during sinter forging at 1300°C

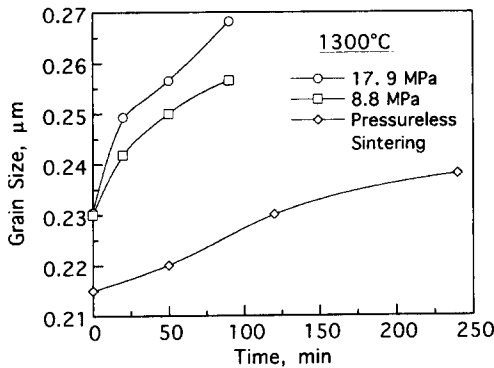


Fig. 9 Variations of average grain size with time for zirconia powder compacts under sinter forging and pressureless sintering at 1300°C

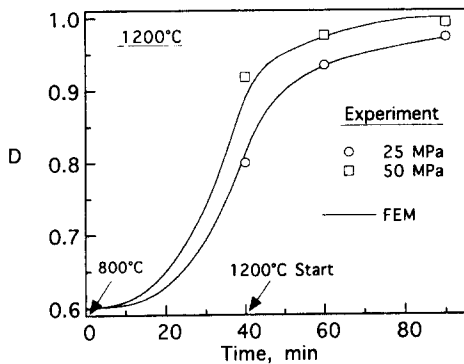


Fig. 10 Variations of relative density with time for zirconia powder compacts under hot isostatic pressing at 1200°C

것으로 설명될 수 있다.

4.3 열간 등가압 소결

Fig. 10은 1200°C에서 25 MPa(□)과 50 MPa(○)로 열간 등가압 소결한 지르코니아 시편의 시간에 따른 상대밀도의 실험치와 Fig. 1(b)의 유한요소격자와 경계조건을 사용하여 구한 유한요소해석의 결과(실선)을 나타낸다. 유한요소해석의 시작 온도로 800°C를 설정하였으며, 용기로 사용된 스텐레스 스틸의 물성치^(27, 28)는 Table 3에 나타내었다. Fig. 10에서 계산치와 실험치는 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 11은 1200°C의 열간 등가압 소결공정시 가압 정수압과 가압시간에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸다. 실선은 용기의 영향을 무시한 유한요소해석의 결과이고, 실험치(○, □)는 각각 25 MPa

Table 3 Material properties for 304 stainless steel^(27, 28)

Material properties	Value
General Property	
Atom vol, m ³	1.21 × 10 ⁻²⁹
Burgers vector, m	2.58 × 10 ⁻¹⁰
Solid density, kg/m ³	8000
Melting temperature, K	1810
Mechanical Property	
Young's modulus at R. T., GPa	124.8
T-dependence of modulus	0.85
Power-law creep exponent	7.5
Dorn constant	1.2 × 10 ¹²
Yield stress at R.T., MPa	254.4
Yield stress at 977K, MPa	111.7
Yield stress at 1089K, MPa	78.6
Yield stress at 1144K, MPa	51.0
Thermal Property	
Thermal expansion coefficient,/K	18.2 × 10 ⁻⁶
Thermal conductivity, J/m s K	13.8
Specific heat, J/Kg K	1213

과 50 MPa에서 20분과 50분 경과 후의 상대밀도의 실험치를 나타낸다. Fig. 11은 역수법칙 크리프와 확산 크리프 기구에 의한 치밀화가 서로 독립적으로 일어나므로 이 두 기구에 의한 치밀화를 각각 계산하고 각 기구에 의한 치밀화가 전체 치밀화에 미치는 영향을 계산하여 구하였다.⁽⁵⁾ 굵은 실선은 역수법칙 크리프와 확산 크리프가 각각 전체 치밀화에 같은 크기로 작용하는 가압 정수압과 가압 시간의 관계로부터 구하였으며, 가는 실선은 각각 1200°C에서 열간 등가압 성형시 가압 정수압에 따라 20분과 50분의 경과한 후의 성형체의 상대밀도의 계산치를 나타낸다. 굵은 실선을 기준으로 가압 정수압이 작을수록 확산 크리프 치밀화 기구가 역수법칙 크리프 치밀화 기구보다 더 크게 작용하고 가압 정수압이 증가할수록 역수법칙 크리프가 주된 치밀화 기구가 됨을 알 수 있다.

Fig. 12는 열간 등가압 소결과 상압 소결한 시편 으로부터 비커스 미세경도기를 사용하여 측정한 경도 실험치와 시편의 상대밀도의 관계를 나타낸다.

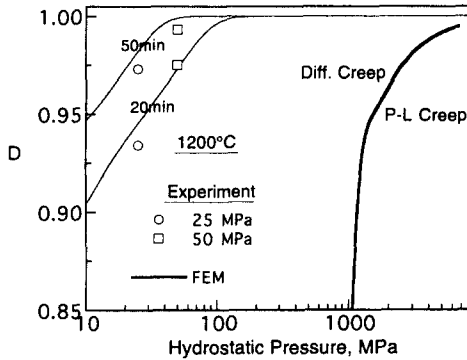


Fig. 11 A hot isostatic pressing map of zirconia powder at 1200°C

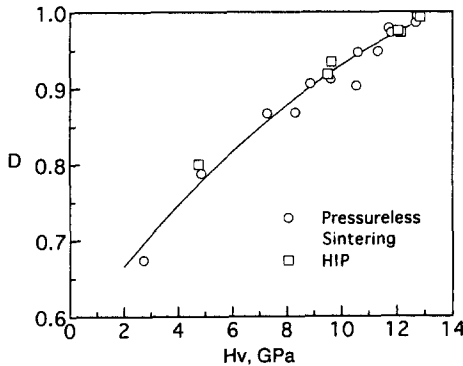


Fig. 12 Variation of relative density with Vickers hardness for zirconia powder compacts

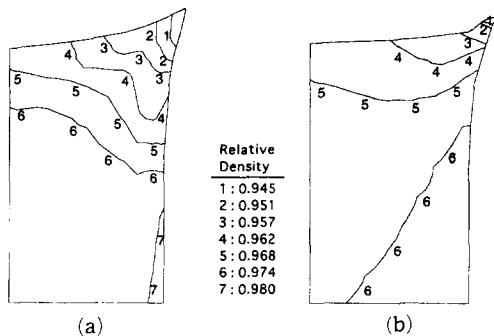


Fig. 13 Comparison between (a) experimental data and (b) a finite element result for relative density contour of a zirconia powder compact after 50 min under hydrostatic pressure of 25MPa during hot isostatic pressing at 1200°C

Fig. 12로부터 상대밀도의 경도와와의 관계식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D = -0.001166H_v^2 + 0.04698H_v + 0.57673 \quad (21)$$

Fig. 13은 1200°C에서 25 MPa로 열간 등가압 소결시 온도 유지시간이 50분이 경과한 후 성형체의 변형상태와 성형체 내부의 상대밀도분포의 실험치와 유한요소해석 결과를 나타낸다. 용기의 영향으로 인해 시편의 불균일한 변형과 시편내의 불균일한 상대밀도 분포를 볼 수 있으며, 유한요소해석의 결과는 실험치를 비교적 잘 예측함을 알 수 있다.

5. 결 론

지르코니아 분말의 상압 소결, 일축압축 소결, 열간 등가압 소결 등의 실험을 수행하였으며, 확산 크리프와 멱수법칙 크리프를 함께 고려한 구성 모델을 사용한 유한요소해석의 계산치와 실험치의 비교 검토를 통하여 다음과 같이 결론을 얻었다.

(1) 유한요소해석의 결과는 상압 소결과 열간 등가압 소결에서처럼 편차응력 성분이 없거나 작은 경우에는 실험치와 아주 잘 일치하였으나 편차응력 성분이 비교적 큰 일축압축 소결의 경우에는 실험치와 다소 차이를 보였다.

(2) 실험치와 유한요소해석에 의한 계산치의 비교 검토를 통하여 유한요소해석을 이용하여 성형체 내부의 상대밀도 분포나 결정립 크기의 분포 및 성형체의 변형 등을 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 한국과학재단 특장기초 협력연구과제 (93-0200-04-01-3)에서 지원된 연구비로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Schwarts, M. M., 1992, *Handbook of Structural Ceramics*, McGraw-Hill Inc.
- (2) Birkby, I. and Hodgson, H., 1991, *Progress with Zirconia Ceramics*, in 3rd European Symposium on Engineering Ceramics, edited by Riley, F. L., Elsevier Science Pub.

- (3) 이준근, 1991, 세라믹스의 소결, 반도출판사.
- (4) Coble, R. L., 1970, "Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces," *J. Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 12, pp. 4798~4807.
- (5) Helle, A. S., Easterling, K. E. and Ashby, M. F., 1985, "Hot-Isostatic Pressing Diagrams: New Developments," *Acta Metall.*, Vol. 33, No. 12, pp. 2163~2174.
- (6) Du, Z. -Z. and Cocks, A. C. F., 1992, "Constitutive Models for the Sintering of Ceramic Components-I. Material Models," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, No. 8, pp. 1969~1979.
- (7) Kwon, Y. S., Son G., Suh, J. and Kim, K. T., 1994, "Densification and Grain Growth of Porous Alumina Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, No. 12, pp. 3137~3141.
- (8) 권영삼, 김기태, 1995, "세라믹 분말의 고온 치밀화 성형(1)-구성모델과 실험," 대한기계학회 논문집, 제19권, 제10호, pp. 2555~2566.
- (9) Wilkinson, D. S. and Cáceres, C. H., 1984, "On the Mechanism of Strain-Enhanced Grain Growth During Superplastic Deformation," *Acta Metall.*, Vol. 32, No. 9, pp. 1335~1345.
- (10) Besson, J. and Abouaf, M., 1991, "Grain Growth Enhancement in Alumina During Hot Isostatic Pressing," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 39, No. 10, pp. 2225~2234.
- (11) Ashby, M. F., 1990, Background Reading, HIP 6.0, Univ. of Cambridge.
- (12) Kuhn, L. T. and McMeeking, R. M., 1992, "Power-Law Creep of Powder Bonded by Isolated Contacts," *Int. J. Mech. Sci.*, Vol. 34, No. 7, pp. 563~573.
- (13) Sofronis, P. and McMeeking, R. M., 1992, "Creep of Power-Law Material Containing Spherical Voids," *J. Appl. Mech.*, Vol. 59, pp. s88~s95.
- (14) Yan, M. F., 1991, *Sintering of Ceramics and Metals*, in Advances in Powder Technology, edited by Chin, G. Y., American Society for Metals.
- (15) 권영삼, 김기태, 1995, "세라믹 분말의 고온 치밀화 성형(2)-역수법칙 크리프와 마찰의 영향," 대한기계학회논문집, 제19권, 제10호, pp. 2567~2577.
- (16) Wilkinson, D. S. and Ashby, M. F., 1975, "Pressure Sintering by Power Law Creep," *Acta Metall.*, Vol. 23, No. 11, pp. 1277~1285.
- (17) *ABAQUS User's I and II Manual*, 1996, Hibbitt, Karlsson and Sorensen.
- (18) Altan, T., Oh, S. I. and Gegel., H. L., 1983, *Metal Forming(Fundamentals and Applications)*, American Society for Metals.
- (19) Wakai, F. and Nagono, T., 1988, "The Role of Interface-Controlled Diffusion Creep on Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals," *J. Mat. Sci. Letters*, Vol. 7, pp. 607~609.
- (20) Kim, J. Y., Okomoto, S., Uchida, N. and Uematsu, K., 1990, "Hot Isostatic Pressing of Y-TZP Powder Compact," *J. Mat. Sci.*, Vol. 25, pp. 4634~4638.
- (21) Oishi, Y., Ando, K. and Sakka, Y., 1983, "In Advances in Ceramics," Vol. 7, edited by Yan, M. F., Heur, A. H., American Ceramic Society, Columbus.
- (22) Hague, D. C. and Mayo, M. J., 1995, "Modeling Densification During Sinter-forging of Yttria-Partially-Stabilized Zirconia," *Mat. Sci. and Eng. A204*, pp. 83~89.
- (23) McMeking, R. M. and Kuhn, L. T., "A Diffusional Creep Law for Powder Compacts," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, No. 5, 1992, pp. 961~969.
- (24) Nikolopoulos, P. and Sotriopoulou, D., 1988, "Surface and Interfacial Energies in Zirconia-Liquid Metal System," in *Zirconia-88-(Advances in Zirconia Science and Technology, edited by Meriani, S., Palmonari, C., Elsevier Applied Science.)*
- (25) Venkatachari, K. R. and Raj, R., "Shear Deformation and Densification of Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 6, 1986, pp. 499~506.
- (26) Rahaman, M. N., De Jonghe, L. C. and Brook, R. J., "Effect of Shear Stress on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 1, 1986, pp. 53~58.
- (27) Frost, H. J. and Ashby, M. F., 1982, *Deforma-*

tion-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Pergamon Press Inc., U.S.A.
(28) Lewis, J. R., 1977, *Chapter 19. Physical Prop-*

erties of Stainless Steels; pp. 720~40 in *Handbook of Stainless Steels*. Edited by Peckner, D. and Bernstein, I.M., McGraw-Hill, New York.