

반복압축하의 응집된 알루미나 분말의 치밀화

김기태 · 손건석 · 서 정

포항공과대학 기계공학과

(1991년 9월 28일 접수)

Densification of Aggregated Alumina Powder under Cyclic Compaction

K.T. Kim, G.S. Son and J. Suh

Department of Mechanical Engineering, Pohang Institute of
Science and Technology, Pohang 790-600, Korea

(Received September 28, 1991)

요 약

반복압력, 반복속도 및 바이어스 압력 등이 상온 반복압축하의 Al_2O_3 분말의 치밀화에 미치는 영향을 조사하였다. 반복속도는 치밀화에 큰 영향을 주지 않으며, 반복압력은 높을수록 바이어스 압력은 낮을수록 높은 치밀화를 얻을 수 있었다. 또한, 높은 압력으로 1회 압축하기보다는 낮은 압력으로 여러번 반복압축함으로써 더 효과적인 치밀화를 얻을 수 있었다. 반복압축하의 Al_2O_3 분말의 압력과 체적의 관계를 나타내기 위하여 반복횟수에 따른 치밀화 방정식을 제안하였다. 이 방정식은 Cooper와 Eaton이 제안한 통계학적 압력-체적 방정식과 Kim과 Suh가 제안한 시간에 따른 치밀화 방정식 및 Al_2O_3 분말의 반복압축 실험치에 근거하여 경험적으로 제안되었다. 제안된 치밀화 방정식은 여러 반복압력과 반복횟수에 대하여 Al_2O_3 분말의 실험치와 잘 일치하였다.

ABSTRACT

The effects of cyclic stress, frequency and bias-pressure on densification of Al_2O_3 powder under cyclic compaction are investigated. The effect of frequency was not significant on densification of Al_2O_3 powder under cyclic compaction. The higher the cyclic stress and the lower the bias pressure, the higher densification was achieved. To obtain a higher densification, cyclic compaction was more efficient than 1 stroke compaction. A densification equation was proposed to describe a cyclic time dependent pressure-volume relation for Al_2O_3 powder under cyclic compaction. This equation was obtained empirically, based on the pressure-volume equation proposed by Cooper and Eaton, the time dependent densification equation by Kim and Suh and experimental data for Al_2O_3 powder under cyclic compaction. The agreement between the proposed equation and experimental data for Al_2O_3 powder under cyclic compaction was very good.

1. 서 론

구조용 세라믹스는 내화성, 경도, 고온강도 등이 우수하고 비교적 양호한 열충격 저항성을 가지고 있으므로 극한 환경에서 사용되는 부품으로 사용되고 있다^{1,2)}. 따라서, 고강도를 갖는 구조용 세라믹스의 제조공정의 개발을 위해서 소결시 수축과 변형이 적으며 균일한 밀도를 갖는 고밀도의 성형체 제조에 관한 연구는 중요하다.

Bell 등³⁾은 금형압축 성형시 발생하는 마찰을 감소시키고, 분말들의 재배열을 촉진시키는 진동성형법을 금속과 세라믹 분말들에 대하여 조사하였다. 또한, Boch와

Rogeaux⁴⁾는 진동성형법에 의해 성형된 세라믹 분말의 소결체의 기계적 특성을 연구하였다.

최근에 Matsuo 등⁵⁻⁷⁾은 낮은 압력에서도 균질하며 고밀도인 Al_2O_3 분말의 성형체 제조법으로 CIP를 이용한 반복압축 성형법을 제안하고, 치밀화에 미치는 반복속도와 바이어스 압력의 영향을 조사하였다. 그러나, 반복압축하의 세라믹 분말의 치밀화 기구에 대한 이론적인 해석은 현재까지 문헌에서 찾기 어렵다.

본 논문에서는 금형을 사용하여 최대 반복응력, 반복횟수, 반복속도 및 바이어스 압력 등이 일축 반복압축하의 Al_2O_3 분말의 치밀화에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 1. Characterization of Al₂O₃ Powder Before Spray Drying

Characterization of Al ₂ O ₃ Powder	Value
Green density (without flux addition, g/cm ³)	2.17
Fired density (fired at 1600°C for 2 h, g/cm ³)	3.96
Mean particle size, μm	0.4
Impurities (wt, %)	
Loss of ignition	0.1
Fe ₂ O ₃	0.01
SiO ₂	0.04
Na ₂ O	0.03
MgO	0.04

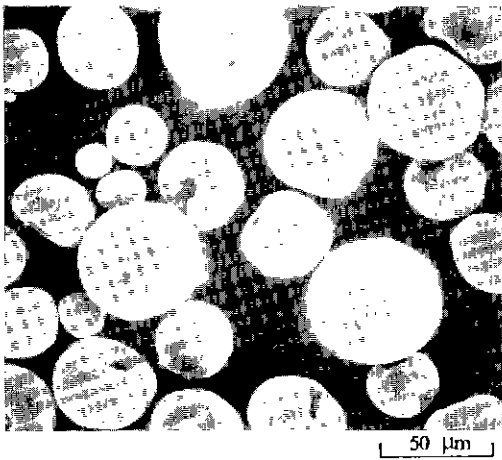


Fig. 1. Scanning electron micrographs of aggregated Al₂O₃ powder formed by spray granulation.

또한, 반복압축하의 Al₂O₃ 분말의 반복횟수에 따른 압력과 부분압축 체적의 관계를 나타내기 위한 치밀화 방정식을 제안하였다. 이 모델은 Cooper와 Eaton⁸⁾이 제안한 압력-부분체적 방정식과 Kim과 Suh⁹⁾가 제안한 크리프하의 시간에 따른 치밀화 방정식 및 Al₂O₃ 분말의 반복압축 실험치에 근거하여 경험적으로 제안하였다.

2. 실험

2.1. 재료와 장치

본 실험에서는 상업용 Al₂O₃ 분말(AS11C, Sumitomo Co., Japan)를 출발물질로하여 분무건조법으로 응집된 Al₂O₃ 분말을 사용하였다. Table 1은 응집된 Al₂O₃ 분말의 화학적 성분과 물리적 성질을 나타낸다. Fig. 1은 분무건조법으로 응집된 Al₂O₃ 분말을 나타낸다. 바인더와 첨가제로는 각각 폴리비닐 알콜과 25%의 암모니아 폴

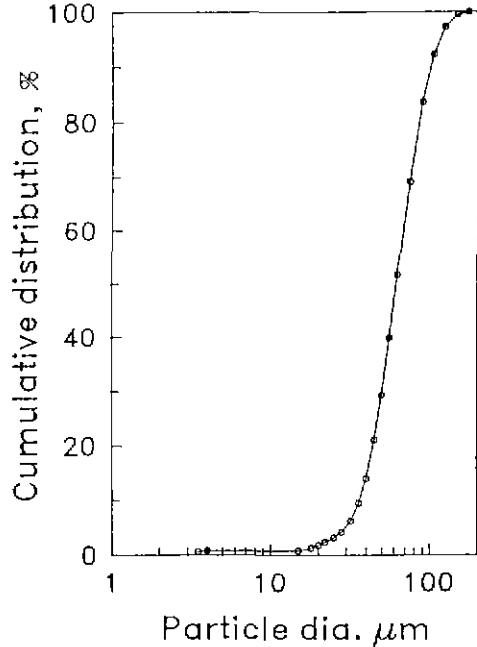


Fig. 2. Cumulative particle size distribution of aggregated Al₂O₃ powder.

리메크릴에트 수용액을 사용하였다. 응집된 Al₂O₃ 분말의 밀도는 3.624 g/cm³, 비표면적은 0.45 m²/g이며, 입자의 평균크기는 62 μm이다. Fig. 2는 입도분석기로 조사한 응집된 분말의 입도 누적분포(cumulative size distribution)를 나타낸다.

Al₂O₃ 분말의 반복압축 실험에는 정밀한 서보유압 피로시험기(MTS, servohydraulic fatigue tester)를 사용하였으며, 반복하중과 반복속도는 피로시험기의 console에 부착된 microprofiler로 제어하였다. 금형과 상부 및 하부편치는 고속도 공구강으로 제작하였으며, 금형의 외경과 내경은 각각 80.0±0.01 mm와 11.28±0.01 mm이며, 높이는 65.1±0.01 mm이다.

2.2. 방법 및 조건

실험방법은 Al₂O₃ 분말을 정밀한 저울로 2±0.001 g을 달아서 하부편치가 삽입된 금형 내부에 조심스럽게 부어 넣는다. 상하부 편치가 금형에 삽입된 상태에서 채워진 분말의 초기높이는 17.67±0.001 mm로 항상 일정하게 실험하였으며 이 상태에서 Al₂O₃ 분말의 겉보기 밀도는 1.05 g/cm³이다. 시편의 성형밀도는 반복압축 후 시편을 금형에서 꺼내어 무게와 체적을 측정하여 구하였으며, 상대밀도는 성형밀도와 Al₂O₃의 이론밀도(3.987 g/cm³)의 비로 나타내었다.

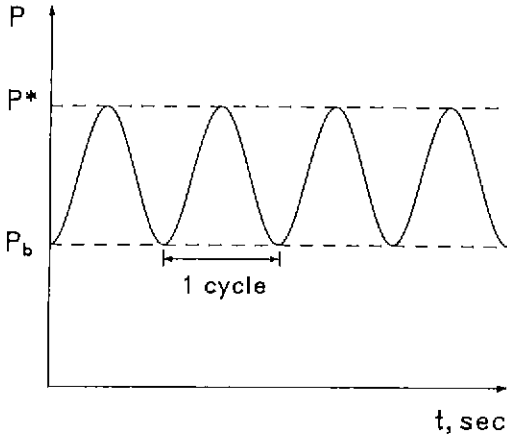


Fig. 3. Sinusoidal cyclic stress used for cyclic compaction.

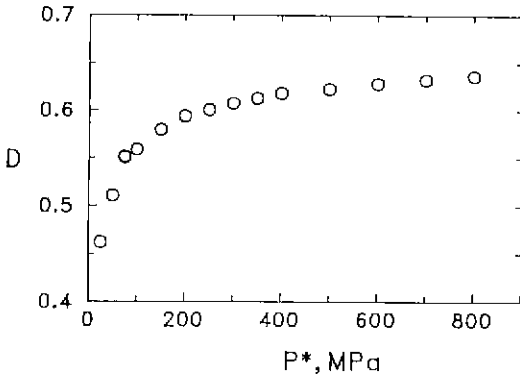


Fig. 4. The pressure vs. relative density relations for Al_2O_3 powder under 1 stroke compaction.

Fig. 3은 본 논문에서 사용한 사인(sine)파 형의 반복 하중 조건을 나타내며, P^* 와 P_b 는 최대반복압력과 바이어스 압력을 각각 나타낸다.

3. 실험결과

Fig. 4는 1회 압축에서 구한 Al_2O_3 분말의 압력과 밀도의 관계를 나타낸다. 여기서, Al_2O_3 성형체의 상대밀도 D 는 1회 압축으로는 $P^*=800$ MPa의 높은 성형압에서도 $D=0.64$ 정도밖에 치밀화가 일어나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Al_2O_3 분말의 치밀화에 미치는 바이어스 압력 P_b 의 영향을 나타낸다. 실험치들은 반복속도 $f=1$ Hz, 반복횟수 $N=100$ 과 $P^*=100, 250$ 및 500 MPa로 $P_b/P^*=0\sim 1$ 범위에 대하여 구하였다. 여기서, 최대하중 P^* 를 반복횟수에 준하는 시간동안 일정하게 유지한 $P_b/P^*=1$

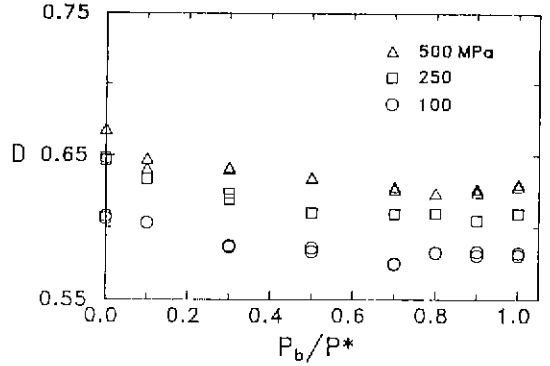


Fig. 5. Effect of bias-pressure on densification of Al_2O_3 powder under cyclic compaction at various P^* .

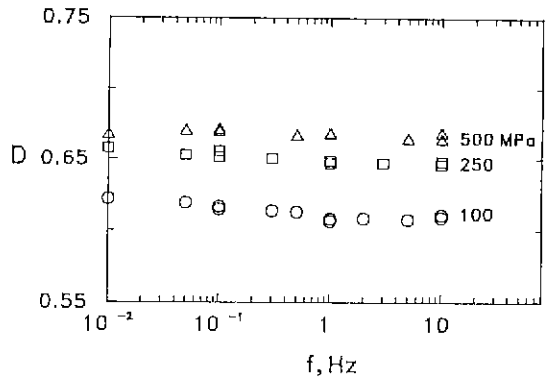


Fig. 6. Effect of frequency on densification of Al_2O_3 powder under cyclic compaction at various P^* .

인 경우 반복압축에 비하여 치밀화가 적게 일어남을 알 수 있다. 또한 상대밀도 D 는 바이어스 압력의 감소에 따라 증가하여 $P_b=0$ 에서 최대치를 보이며, 반복압축의 제하(unloading)시의 낮은 바이어스 압력에서 분말의 재배열이 더 쉽게 일어남을 알 수 있다. 따라서, 부하만이 계속 유지되는 정적인 압축보다는 부하와 제하가 반복되는 반복압축법에서 바이어스 압력이 낮을수록 치밀화가 효과적으로 일어남을 알 수 있다.

Fig. 6은 Al_2O_3 분말의 치밀화에 미치는 반복속도의 영향을 나타낸다. 실험치들은 $P_b=0$ 와 $P^*=100\sim 500$ MPa 및 반복속도 $f=0.01\sim 10$ Hz 범위에서 반복횟수 $N=100$ 에 대하여 구하였다. 여기서, 반복속도는 Al_2O_3 분말의 치밀화에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Al_2O_3 분말의 치밀화에 미치는 반복횟수의 영향을 나타낸다. 실험치들은 $P^*=25\sim 800$ MPa, $P_b=0$ 및 $f=1$ Hz와 반복횟수 $N=1\sim 10^4$ 의 범위에 대하여 구

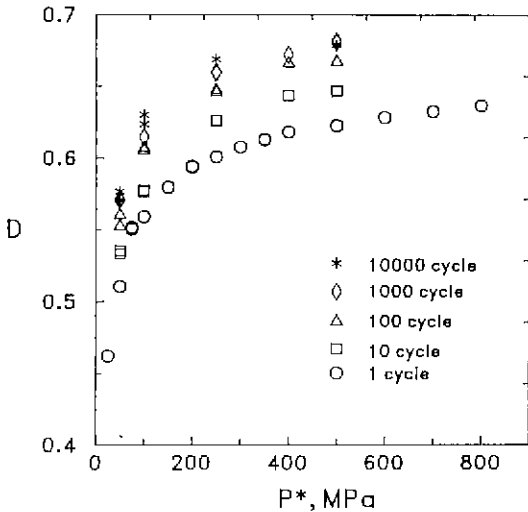


Fig. 7. Effect of cyclic number on densification of Al_2O_3 powder under cyclic compaction at various P^* .

하였다. 여기서, Al_2O_3 분말의 치밀화를 위해서는 높은 성형압으로 1회 압축하기보다는 낮은 성형압으로 반복 압축하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

4. 해석과 고찰

4.1. 1회 압축에 의한 치밀화

금형을 사용하여 1회 압축한 세라믹 분말의 성형압에 따른 치밀화를 나타내기 위해 여러 식들이 제안되었다¹⁰⁻¹⁵. 그 중 가장 널리 쓰이는 식은 Cooper와 Eaton⁸이 제안한 성형압과 체적의 관계식으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Theta \equiv \frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} = \frac{D - D_0}{D(1 - D_0)} = \sum_{i=0}^n a_i \Theta_i$$

$$= a_1 \exp\left(-\frac{k_1}{P^*}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{k_2}{P^*}\right) + \dots \quad (1)$$

여기서 V_0 와 V 는 각각 성형체의 초기체적과 압력이 가해진 상태에서의 체적이며, V_∞ 는 모든 크기의 기공이 모두 채워진 상태에서의 성형체의 체적이다. 또한, D_0 와 D 는 각각 V_0 와 V 일 때의 성형체의 상대밀도이다. Θ_i 는 i 번째 크기의 기공에 대한 압축된 부분체적이며, k_i 와 a_i 는 i 번째 치밀화 단계에서의 상수들로서 압력과 무차원의 단위를 각각 갖는다.

본 논문에서 구한 1회 압축에 의한 Al_2O_3 분말의 압력과 압축된 부분체적(Θ_0)의 관계를 나타내는 실험치는

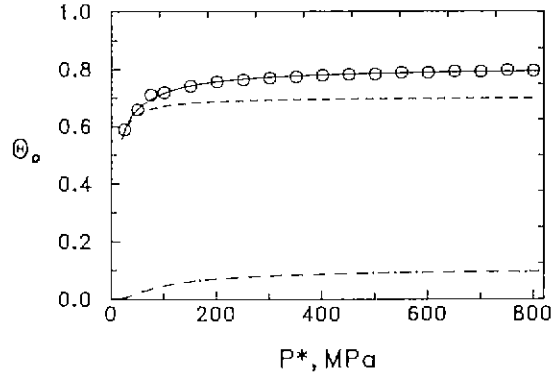


Fig. 8. Relationship between pressure and fractional volume compaction for Al_2O_3 powder at 1 stroke compaction.

식 (1)의 처음 두 항만을 취하여 비교적 잘 나타낼 수 있다. 즉,

$$\Theta_0 = a_1 \exp\left(-\frac{k_1}{P^*}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{k_2}{P^*}\right) \quad (2)$$

Fig. 8은 1회 압축에 의한 Al_2O_3 분말의 부분체적 Θ_0 와 압력 P^* 의 관계를 나타내는 실험치의 계산치의 비교를 나타낸다. 여기서, 실험치 \circ 는 Al_2O_3 분말의 1회 압축에서 구하였다. 직선은 계산치를 나타내며 식 (2)와 상수 $a_1=0.703$, $k_1=4.78$, $a_2=0.106$ 및 $k_2=82.95$ 로부터 구하였다. 상수들은 식 (2)와 실험치 및 BMDP 통계 소프트웨어¹⁶를 이용하여 구하였다. 또한, 접선은 식 (2)의 첫째 항으로부터 구한 계산치이며, 낮은 압력에서 실험치와 잘 일치한다. 일점쇄선은 식 (2)의 둘째 항으로부터 구한 계산치이며, 높은 압력에서 식 (2)의 첫째 항의 계산치와 실험치와의 차이를 보상을 할 수 있다. 상수 k_2 가 k_1 보다 큰 값을 갖는 것은 치밀화의 말기에서 초기보다 더 큰 압력이 필요함을 의미한다. 따라서, 큰 기공보다 작은 기공을 채우는데 더 큰 압력이 필요함을 알 수 있다.

4.2. 반복압축에 의한 치밀화

Fig. 9는 주사전자현미경으로 관찰한 반복압축된 Al_2O_3 시편의 임의의 파단면을 나타낸다. Fig. 9(a), (b) 및 (c)는 $P^*=100$ MPa에서 각각 반복횟수 $N=1, 100$ 및 10^4 으로 성형한 시편을 $500^\circ C$ 에서 3시간 하소(calcined)한 후 관찰한 파단면을 나타낸다. 여기서, 반복횟수의 증가에 따라 분말들간의 기공이 점점 줄어들어 경계면이 사라지고, 단일 성형체를 형성함을 볼 수 있다.

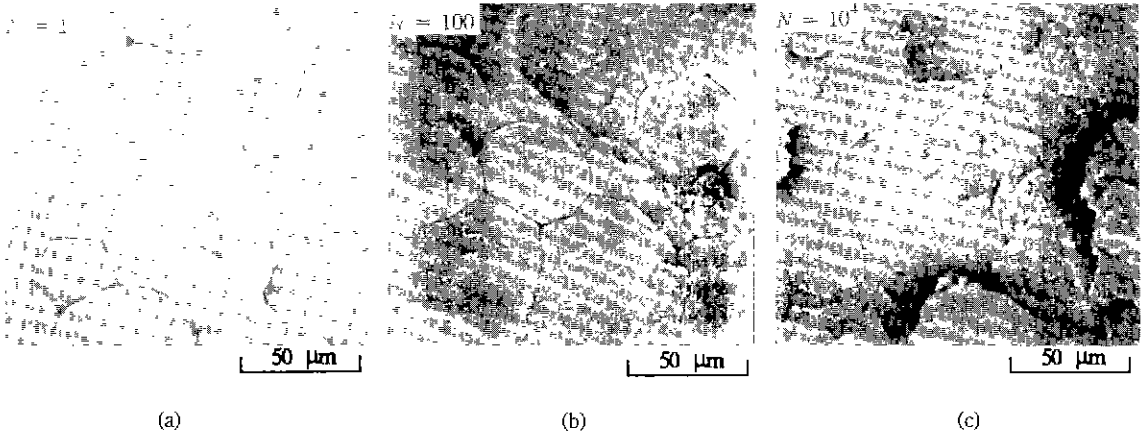


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fractured Al_2O_3 compacts.

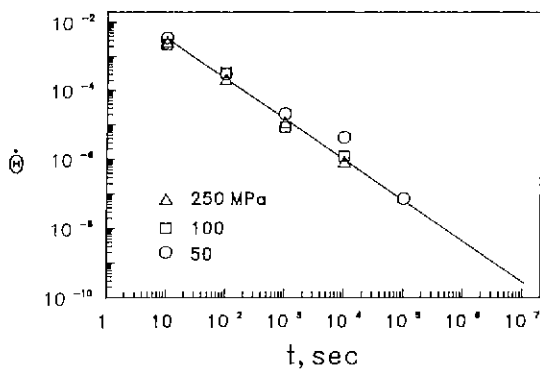


Fig. 10. The rate of densification and cyclic time relations for Al_2O_3 powder during cyclic compaction.

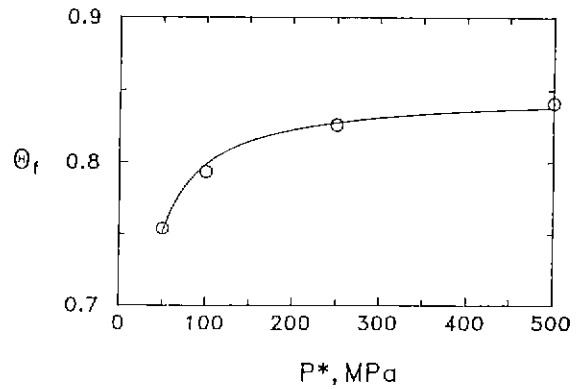


Fig. 11. Relationship between pressure and fractional volume compaction for Al_2O_3 powder at the equilibrium response ($N=10^6$).

Fig 10은 반복압축에 의한 Al_2O_3 분말의 부분체적의 시간 변화를 $\dot{\Theta}$ 와 반복횟수 N 의 관계를 나타낸다. 여기서, 반복횟수 $N=10^5$ 이후의 시간변화율 $\dot{\Theta}$ 은 외삽법을 사용하여 구하였다. 반복횟수 $N=10^6$ 이후의 부분체적 변화율 $\dot{\Theta}$ 는 상대적으로 매우 작으므로 편의상 치밀화가 더 이상 일어나지 않는 평형상태에서의 부분체적 Θ_f 는 반복횟수 $N=10^6$ 에서의 값을 취하였다.

Fig. 10에서 외삽법을 사용하여 구한 평형상태에서의 P^* 와 Θ_f 의 관계는 Cooper와 Eaton⁹⁾이 제안한 식 (1)의 한 항만으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Theta_f = a_3 \exp\left(-\frac{k_3}{P^*}\right) \quad (3)$$

Fig. 11은 P^* 에 따른 식 (3)의 계산치와 외삽법으로 구한 Θ_f 의 비교를 나타낸다. 실선은 식 (3)과 상수 $a_3=0.848$

및 $k_3=6.0$ 로부터 구한 계산치를 나타내며, \circ 는 외삽법을 사용하여 구한 Θ_f 를 나타낸다. 상수들은 식 (3)과 Θ_f 및 BMDP 통계 소프트웨어¹⁶⁾를 이용하여 구하였다.

Fig. 12는 반복압축하의 Al_2O_3 분말의 $\Theta_f - \Theta$ 와 $\dot{\Theta}$ 의 관계를 나타낸다. 여기서, $\Theta_f - \Theta$ 와 $\dot{\Theta}$ 의 관계는 성형압에 거의 무관하게 멱수법칙을 따르고 있음을 알 수 있다. 따라서, $\Theta_f - \Theta$ 와 $\dot{\Theta}$ 의 관계는 Kim과 Suh⁹⁾가 금속분말의 고온 크리프 거동의 해석을 위해 제안한 식을 다음과 같이 수정하여 잘 나타낼 수 있다.

$$\dot{\Theta} = \frac{d\Theta}{dt} = nP^*(\Theta_f - \Theta)^q \quad (4)$$

여기서, n 과 q 는 상수이다.

본 논문에서는 반복속도가 $f=1$ Hz임으로 $\dot{\Theta} = d\Theta/dt = d\Theta/dN$ 으로 쓸 수 있다. 따라서, 식 (4)와 초기조건

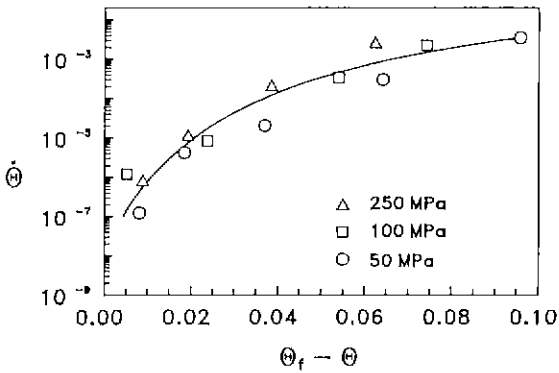


Fig. 12. Relationship between $\Theta_f - \Theta$ and $\dot{\Theta}$ for Al_2O_3 powder.

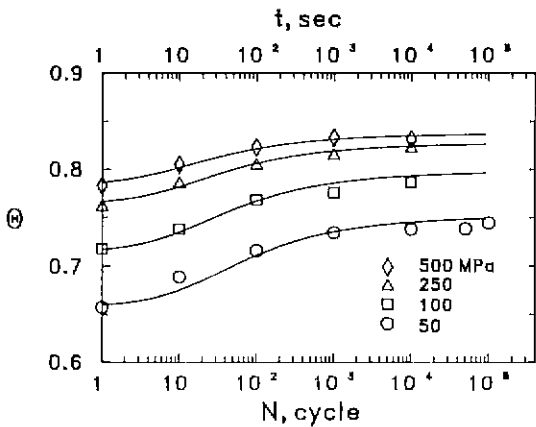


Fig. 13. Comparison between theoretical predictions and experimental data for Al_2O_3 powder under cyclic compaction. The solid curve was obtained from (5), with (2), (3), $n=0.709$ and $q=3.94$.

$t=N=0$ 에서 $\Theta=\Theta_0$ 를 사용하여 반복횟수 N 에 대해 적분하면 다음 식을 구할 수 있다.

$$\Theta = \Theta_f - [(\Theta_f - \Theta_0)^{1-q} - nP^*N(1-q)]^{\frac{1}{1-q}} \quad (5)$$

여기서, Θ_0 와 Θ_f 는 식 (2)와 (3)으로부터 각각 주어진다.

Fig. 13은 반복압축하의 Al_2O_3 분말의 반복횟수에 따른 부분체적 Θ 와 반복횟수 N 의 관계를 나타내는 실험치와 식 (5)의 이론치의 비교를 나타낸다. 여기서, 실험치 \circ , \square , \triangle 및 \diamond 는 $P_0=0$ MPa와 최대 반복응력 $P^*=50, 100, 250$ 및 500 MPa에서 각각 구하였다. 또한, 실선은 식 (5), (2), (3), $n=0.709$ 및 $q=3.94$ 로부터 계산한 이론치를 나타낸다. 상수 n 과 q 는 BMDP 통계소프트웨어¹⁶⁾를 사용하여 식 (4)와 실험치로부터 구하였다. 실험치와 식

(5)의 이론치는 여러 최대반복응력하에서 반복횟수에 대하여 잘 일치함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 고밀도 성형체 제조법으로 금형을 이용한 반복압축법을 제안하고 Al_2O_3 응집분말의 치밀화에 미치는 반복횟수, 바이어스 압력 및 반복속도의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고밀도의 성형체 제조에는 높은 성형압을 필요로 하는 1회 압축보다는 낮은 압력을 필요로 하는 반복압축법이 더 효과적이었다.

(2) 반복압축에서 바이어스 압력은 낮을수록 치밀화 효과가 큼을 보였다.

(3) 반복속도는 반복압축하의 Al_2O_3 분말의 치밀화에 큰 영향이 없었다.

(4) 반복압축에서 반복횟수에 따른 Al_2O_3 분말의 부분체적 Θ 와 반복압력 P^* 의 관계를 위해 제안한 식은 여러 압력과 반복횟수에서 구한 Al_2O_3 분말의 실험치와 비교하여 잘 일치하였다.

감사의 글

본 실험에서 사용한 응집된 Al_2O_3 분말을 제공하여 주신 삼화화성(주)의 신소재 개발부 여러분에게 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. Dorre and H. Hubner, Alumina, Ed. by B. Ilschner and N.J. Grant, pp. 216-220. Springer-Verlag, New York, 1984.
2. W.L. Frankhouser, Advanced Processing of Ceramic Compounds, pp. 19-64, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1987.
3. W.C. Bell, R.D. Dillender, H.R. Lominac and E.G. Manning, "Vibratory Compacting of Metal and Ceramic Powders," *J Am Ceram. Soc.*, **38**, 396-404 (1955).
4. Boch and B. Rogeaux, "Vibratory Assistance to the Pressing of Ceramic Powders," *Brit Ceram Proc.*, **38**, 91-99 (1986).
5. Y. Matsuo, T. Nishimura, K. Jinbo, K. Yasupa and S. Kimura, "Development of Cyclic-CIP and its Application to Powder Forming," *J Ceram Soc Japan*, **95**, 1226-1231 (1987).
6. T. Nishimura, K. Kubo, K. Jinbo, Y. Matsuo and S. Kimura, "Forming of Ceramic Powders by Cyclic-CIP-

- Effect of Frequency," *ibid.*, **98**, 1368-1371 (1990).
7. T. Nishimura, K. Jinbo, Y. Matsuo and S. Kimura. "Forming of Ceramic Powders by Cyclic-CIP-Effect of Bias Pressure," *ibid.*, **98**, 735-738 (1990).
 8. A.R. Cooper, Jr. and L.E. Eaton, "Compaction Behavior of Several Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 97-101 (1962).
 9. K.T. Kim and J. Suh, "Model for Hot Compaction of Metal Powders." *Powder Metall.*, **33**, 40-44 (1990).
 10. E.M. Passmore, R.M. Spriggs and T. Vasilos, "Strength-Grain Size-Porosity Relations in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 1-7 (1965).
 11. E.G. Schwartz and A.S. Weinstein, "Model for Compaction of Ceramic Powders," *ibid.*, **48**, 346-350 (1965).
 12. R.A. Thompson, "Mechanics of Powder Pressing: I, Model for Powder Densification," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **60**, 237-243 (1981).
 13. R.A. Thompson. "Mechanics of Powder Pressing: II, Finite-Element Analysis of End-Capping in Pressed Green Powders." *ibid.*, **60**, 244-251 (1981).
 14. R.A. Dimilia and J.S. Reed, "Stress Transmission During Compaction of a Spray-Dired Alumina Powder in a Steel Die," *J Am. Ceram. Soc.*, **66**, 667-672 (1983).
 15. R.G. Frey and J.W. Halloran, "Compaction Behavior of Spray-Dried Alumina," *ibid.*, **67**, 199-203 (1984).
 16. BMDP Statistical Software Manual, Ed. by W.J. Dixon, pp. 200, University of California Press, Berkeley, 1985.