

분말 응집체의 치밀화에 관한 모델

김형섭 · 이재성*

충남대학교 금속공학과

*한양대학교 재료화학공학부

A Model on the Densification of Agglomerates of Powders

Hyoung Seop Kim and Jai-Sung Lee*

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received 17 May 2004 ; Accepted form 18 June 2004)

Abstract Successful implementation of the powder forming process requires a detailed understanding of several interacting phenomena. The aim is to better control the process variables and to optimize the design parameters. A number of studies were carried out using various constitutive models that take the density change during powder forming into account. Most of them were developed for powders and sintered porous metals, but few of them can describe powder agglomerates, whose behaviour is different from that of uniformly arranged powders. The modification is needed to account for the effect of agglomeration on densification behaviour. Incorporating powder agglomeration into a constitutive model is of considerable importance, as it provides a possibility of relating the powder densification response to microstructural characteristics of powder particles, especially in case of nano powders. In this paper, we proposed a new powder agglomerate model in order to describe the unique densification behaviour of nano powders. The proposed model was applied to the densification of powder agglomerates during cold isostatic pressing.

Key words : Powder agglomerate, Densification model, Cold isostatic pressing

1. 서 론

분말 응집체 (agglomerate)는 통상 주된 입자크기보다 상당히 큰 겹보기 입자크기를 나타내는 복수의 입자가 서로 밀접하게 붙어서 된 모임으로 정의된다^{1,2)}. 응집체는 입자의 크기가 미세해질 경우 중력에 비해서 분말사이의 응집력이 상대적으로 증가하기 때문에 발생하는 것으로서, 미세한 분말에서는 항상 나타난다. 이러한 응집력의 원천은 고상연결 (solid bridge), 액상결합 (liquid bonding), 반델발스력, 정전기력 등이며, 이들의 상대적인 강도는 입자크기, 크기분포, 입형, 표면적, 표면상태, 결합제, 수분량 등 여러 가지 조건에 따라 다르다. 분말야금에서는 응집

체를 조절하지 못하여 심각한 문제를 일으키는 경우가 많다. 즉, 이러한 미세한 분말의 응집체가 가압성형 중 부서지지 않으면 성형체의 밀도가 국부적으로 다른 상태로 남게 되므로 소결 중에 불균일한 치밀화가 일어나며, 성형체는 완전치밀화되기 어려워 최종 제품의 밀도를 저하시키고, 응집체와 기지와의 밀도 차이에 의한 수축률 차이 등을 유발시킴으로 해로운 것으로 여겨지고 있다³⁾. 따라서, 압분성형 시 강한 전단응력을 가하여 응집체를 작게 부서기 위하여 보통은 압착 (calendering), 압출, 시출성형 등의 방법이나 성형 전의 초음파나 밀링 등의 방법을 사용한다. 이들 방법들이 유효하지 않을 경우에는 추가의 압분전처리가 사용되기도 한다.

한편, 응집체는 응집체 사이의 상호작용이 응집체 내에서의 분말 입자 사이의 상호작용에 비해 훨씬 적다는 점을 이용하여 오히려 나노분말의 치밀화에 적용하기도 한다⁴⁾. 즉, 응집체는 항상 해로운 것만은 아니고 응집체에서 나타나는 현상을 파악하고 조절할 수만 있다면, 원하는 최종 물성이나 제품을 구현하는데 도움이 되는 수단으로 이용할 수도 있다. 이렇듯 좋은 방향으로 응집체를 이용하기 위해서는 무엇보다도 먼저 현상의 이해가 필요한데, 현재까지의 응집체에 대한 연구들은 주로 입자를 연구하는 연구자들에 의해 응집체 생성조건쪽으로 연구^{5,6)}가 진행되어 왔고, 응집체 자체의 특성, 특히 성형과 소결에 관련된 연구는 그리 많지 않다^{7,9)}.

성공적인 분말성형 제품을 얻기 위하여는 성형, 치밀화 및 소결공정에 영향을 미치는 여러 가지 상호작용과 변수들을 잘 이해하고 최적화할 수 있어야 한다. 분말야금 학계에서는 분말성형 공정을 이해하기 위하여 분말성형 공정 중의 밀도변화를 고려한 여러 가지 구성모델이 연구되어 제안되었으나, 그 대부분은 균일하게 정렬된 분말이나 소결체를 위한 이론이고 분말의 응집체에 관한 것은 거의 없다. 치밀화에 미치는 응집체의 효과를 고려하는 것은, 분말입자의 특성과 분말치밀화 현상을 연결시키는 측면에서 매우 중요하며, 특히 최근의 나노분말 벌크화에 있어서는 결정립 성장 조절과 더불어 가장 중요한 기술적 요소로 중요시된다.

이 논문에서는 분말 응집체의 치밀화 거동, 특히 나노분말 응집체에서의 특이한 치밀화 거동을 해석하기 위한 단순화된 기하학적인 모델을 제안하였다. 이 모델을 이용하여 분말 응집체의 냉간정수압 시 나타나는 치밀화 거동을 모사하고 해석하였다.

2. 응집체 모델

그림 1은 압분과 소결 공정을 거친 대표적인 나노분말 (γ -Fe-40 wt%Ni 합금) 응집체의 현미경 사진이다. 분말이 수십 nm 크기인 것에 비해, 압분체의 크기는 수백배의 크기를 나타냄을 알 수 있다.

이처럼 분말과 응집체는 공간을 차지하는 규모(scale)가 매우 다를 뿐 아니라 분말입자 사이의 상태와 응집체 사이의 상태 또한 같지 않다. Divinski 등은 나노결정의 γ -Fe-40 wt%Ni 합금에 대한 실험으

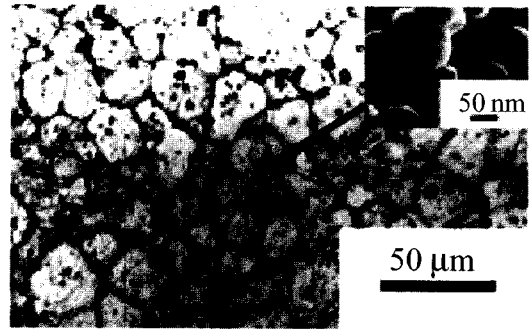


Fig. 1. Microstructure of the nanocrystalline γ -Fe-40 wt%Ni alloy.

로부터 응집체간 계면확산계수가 나노분말 사이의 계면확산계수보다 훨씬 큼을 관찰하고, 확산거동을 분말기지의 입내확산, 분말사이의 입계확산과 응집체사이의 응집체경계확산(inter-agglomerate diffusion)으로 구분지어 기술하였다¹⁰⁾. 그러므로 분말 하나의 기하학적인 모델을 가지고는 응집체 상태에 있는 분말의 거동을 기술하기는 매우 어렵다.

따라서, 본 연구에서는 응집체 상태에 있는 분말을 응집체 내부의 분말과 응집체로 분리하여 간주하는 새로운 모델을 제안한다. 그림 2는 응집체 모델의 모식도이다. 즉, 본 응집체 모델에서는 응집체를 상대적으로 치밀한 상태의 내부 분말모임(응집체내부상: core phase 또는 agglomerate interior phase)과 이를 둘러싸고 있는 느슨한 분말모임(응집체경계상: agglomerate boundary phase)의 복합체로 생각한다. 본 응집체 모델에서는 치밀화거동을 응집체 내부 분말들에서의 치밀화와 응집체들에서의 치밀화로 나누고 이들이 각각 독립적인 거동을 하며 전체 치밀화에 기여한다고 단순화시켰다. 이러한 모델은 나노결정재료를 결정립내상과 결정립계상으로 나누어 각각의 변형기구를 다르게 고려하는 '상혼합모델'¹¹⁻¹³⁾과 같은 개념으로 볼 수 있다.

그림 2에서 단위포(unit cell)로서 하나의 응집체를 설정하고, 응집체의 형상은 육면체로, 응집체내부상은 구형으로 가정하였다. 각 상의 기하학적인 형상은 원통형, 육각주 또는 tetracaidecahedron 등으로도 설정할 수 있으나, 형상인자를 고려하면 결과가 크게 다르지 않으므로 단위포를 그림 2의 형태로 하였다. 단위포의 한변의 길이(응집체의 크기)를 d_b , 응집체

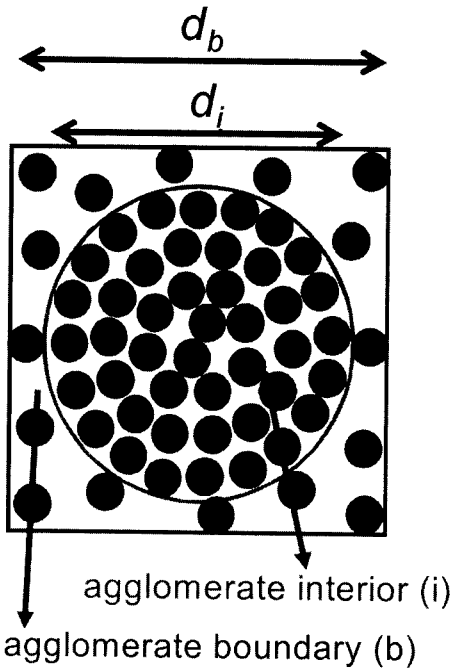


Fig. 2. A schematic figure showing the proposed model for the configuration of powder agglomerates. The agglomerate is considered as a mixture of dense inner powder compacts (core phase) and surrounding loose powders (boundary phase).

내부상의 지름을 d_i 라 하면, 각 상의 부피 V 는 다음 식 (1)과 같다. 하첨자 i 는 응집체내부상, 하첨자 b 는 응집체경계상을 나타낸다.

$$V_i = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^3, V_b = d_b^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^3 \quad (1)$$

각 상의 국부적인 상대밀도를 R_i 와 R_b 라 하면, 전체적인 평균상대밀도 R 은 질량보존으로부터 다음과 식 (2)와 같이 표시할 수 있다.

$$Rd_b^3 = R_i \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^3 + R_b \left[d_b^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^3 \right] \quad (2)$$

가압에 의하여 치밀화가 일어날 경우 다음의 3가

지 가정을 하였다.: i) 각 상에 부과되는 응력은 같고, ii) 각 상의 밀도와 물성은 다르며, iii) 응집체내부상과 응집체입계상 사이에는 상호연관이 없다. 이 경우, 분말의 치밀화를 기술하기 위한 Lee와 Kim의 입계 상대밀도항복식^{14,16)}을 각 상에 대하여 압력의존항복 식으로 사용하면, 다음 식 (3), (4)와 같이 치밀화가 기술된다.

$$AJ_2' + BJ_1'^2 = C\sigma_0^2 \quad (3)$$

$$A = 2 + R^2, B = \frac{1 - R^2}{3}, C = \left(\frac{R - R_c}{1 - R_c}\right)^2 \quad (4)$$

위에서, J_1' 은 1차응력불변량, J_2' 은 2차편차응력불변량, σ_0 는 비다공질 기지재료의 항복응력, R 은 재료의 상대밀도, R_c 는 이 밀도 이하에서는 압분체 또는 다공질체의 강도 강도가 0이 되는 임계상대밀도이다. A, B, C 는 상대밀도 R 의 함수이다. 연속체역학적인 측면에서 본다면, 분말 또는 다공질체의 가압성형과 소결현상은 치밀화를 이루는 구동력의 원천 (가압의 경우는 정수압, 소결의 경우는 소결조건에 따른 소결 potential)만 다를 뿐 식 (3)으로 모두 표시될 수 있으므로, 본 연구의 응집체 모델은 소결의 경우에도 적용이 가능하다. 식 (3)을 적용함에 있어서 필요한 재료 고유의 물성인 σ_0 는 금속의 경우에는 가공경화가 발생하므로, 응력변형률 곡선이 필요하다. 따라서, 실험적으로는 기공이 없는 벌크재료에 대하여 인장이나 압축실험을 통하여 구하거나, 이론적으로 미세조직과 전위밀도에 기초한 점소성구성모델¹⁶⁾을 이용할 수 있다.

응집체내부상과 응집체경계상 각각의 입자치밀화 정도 및 치밀화 거동과의 관계를 살펴보면, 그림 3에서 보듯이 소결이나 가압에 의한 치밀화가 일어나기 이전의 초기상태에서는 응집체내부상은 치밀하고 응집체경계상은 덜 치밀한 입자의 배열상태일 것이다. 이는 그림 1에서도 확인할 수 있다. 이러한 초기 상태가 어떤 구동력이 주어지면 분말치밀화가 일어날 것이고, 구동력의 종류에 따라 응집체내부상과 응집체경계상에서의 치밀화속도 \dot{R}_i 와 \dot{R}_b 가 다르게 되어 전체적인 겉보기 치밀화 정도도 다르게 나타날 것이다. 우리가 상상할 수 있는 가능한 경우들을 살펴보

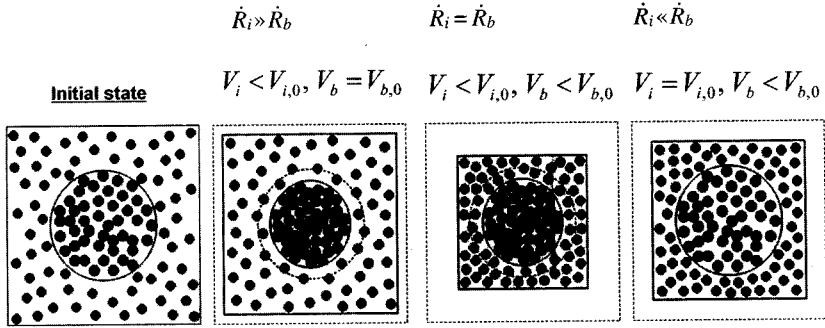


Fig. 3. Three limit cases of the agglomerate model depending on the relative densification rates of agglomerate interior and agglomerate boundary phases.

면, 그림 3과 같이 $\dot{R}_i \gg \dot{R}_b$, $\dot{R}_i = \dot{R}_b$, $\dot{R}_i \ll \dot{R}_b$ 의 경우들을 고려할 수 있다. 그림에서 점선은 초기 상태, 실선은 치밀화가 일어난 후의 상태를 나타낸다. V 는 부피이고, 하첨자 $i, b, 0$ 는 각각 응집체내부상, 응집체경계상, 초기상태를 의미한다. i) $\dot{R}_i \gg \dot{R}_b$ 는 응집체 내부상에서의 치밀화가 응집체경계상에서의 치밀화속도보다 큰 경우로서 응집체내부에서의 확산속도가 응집체경계에서 보다 더 빠른 상태, ii) $\dot{R}_i = \dot{R}_b$ 는 확산 지배 치밀화 시 두 상의 확산속도가 같거나 가압치밀화 시 두 상의 밀도가 같아진 이후의 상태, iii) $\dot{R}_i \ll \dot{R}_b$ 는 응집체내부상에서의 치밀화가 응집체경계상에서의 치밀화속도보다 작은 경우로서 가압에 의하여 치밀화가 일어날 때의 초기상태에 해당한다.

3. 모델의 적용: 냉간정수압성형

본 분말응집체 모델은 응집체의 내부와 응집체가 각각 개별적으로 치밀화 거동을 함을 표시한 것이고, 각 상 (응집체내부, 응집체경계)의 치밀화를 기술하는 지배방정식은 식 (3)이 된다. 이 경우 각 상의 분말상태에 따라 상수인 임계상태밀도 R_c 는 각각 다를 필요는 없다. 지배방정식은 식 (3)이므로, 식 (3)으로 기술이 가능한 모든 일반적인 3축 응력상태에의 적용이 가능하다.

제한된 모델의 타당성 및 유용성을 확인하기 위하여 응집체 모델을 냉간정수압 성형에 적용하였다. 냉간정수압 성형은 낮은 온도이므로 치밀화 기구로서 확산을 배제시키고 응력만을 고려하면 되므로 간단히 치

밀화 거동을 고찰하기 좋은 공정이다. 또한 응력 및 변형률의 전단성분이 없으므로, 응력 및 변형률의 텐서성분들이 각각 1개 (압력 P 와 변형률 ϵ)로만 표현되고, 해의 풀이 및 결과의 물리적 해석이 용이하다. 냉간정수압 공정에서 시편의 모서리 효과와 다른 불균일을 무시하면, 정수압 P 를 가할 때에 발생하는 응력과 변형률의 성분은 다음과 같다(그림 4 참조).

$$\begin{aligned} \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -P, \quad \sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0, \\ \epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = \epsilon, \quad \epsilon_{12} = \epsilon_{23} = \epsilon_{31} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

냉간정수압은 온도가 낮고 변형속도가 매우 느리므로 동적인 현상을 무시할 수 있다. 정수압 상태에서 응력불변량들은 식 (6), (7)이 되고, 따라서 식

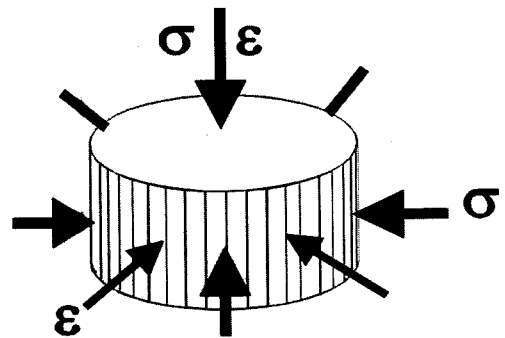


Fig. 4. Stress and strain in cold isostatic pressing.

(3), (4)로부터 정수압과 밀도사이의 관계는 다음 식 (8)로 표시될 수 있다.

$$J_1 \equiv \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = -3P \quad (6)$$

$$J_2 \equiv \frac{1}{6} [(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2]$$

$$+ \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2 = 0 \quad (7)$$

$$P^2 = \left[\frac{(R - R_c)^2}{(1 - R_c)} \right] \frac{\sigma_0^2}{3(1 - R^2)} \quad (8)$$

그림 5는 냉간정수압 상태에서의 응집체 모델을 나타내었다. 응집체내부상의 밀도와 응집체경계상의 밀도는 각각 독립적으로 지배방정식인 식 (3)을 따르며, 두 상에 가해지는 압력은 정수압 P 로 같다고 가정하였다. 해석에 사용된 재료는 단위포의 길이 $d_b = 21 \mu\text{m}$, 응집체내부상의 지름 $d_i = 20 \mu\text{m}$, 응집체내부상의 초기밀도 $R_{i0} = 0.5$, 응집체경계상의 초기밀도 $R_{b0} = 0.3$, 임계상대밀도 $R_c = 0.3$, 재료의 기지항복응력은 1000 MPa로 놓았고 기지재료의 가공경화는 무시하였다. 각 상의 겉보기항복응력은 식 (3)으로부터 $\sqrt{C}\sigma_0 = [(R - R_c)/(1 - R_c)]\sigma_0$ 이고, 가해주는 응력이 겉보기항복응력보다 작을 경우에는 치밀화가 일어나지 않도록 하였다.

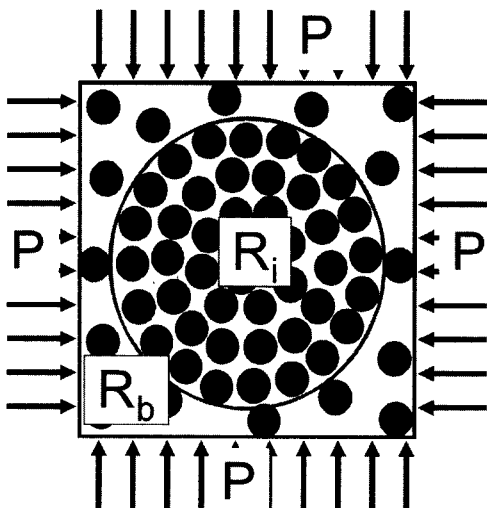


Fig. 5. Agglomerate model under the cold isostatic pressing state.

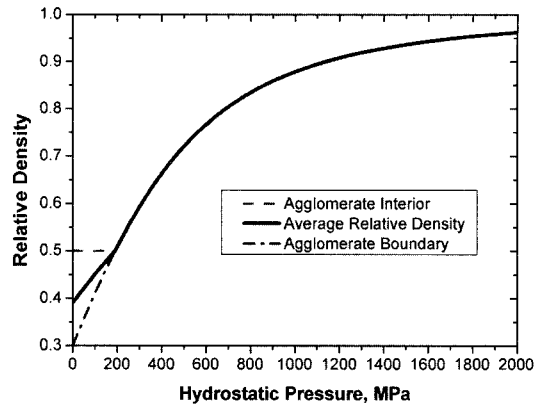


Fig. 6. The compaction curves (relative density vs. pressure) calculated using the agglomerate model for an imaginary agglomerate.

4. 결과 및 고찰

응집체 모델을 사용하여 계산한 냉간정수압 공정에서의 압분곡선을 그림 6에 나타내었다. 응집체내부상의 초기상대밀도가 0.5이고 이 경우의 겉보기항복응력은 $(0.5 - 0.3)/(1 - 0.3) \times 1000 = 286 \text{ MPa}$ 이므로, 이 값이하의 가압력으로는 응집체내부상에서 치밀화가 발생하지 않았고 가압력이 286 MPa 이상에서 치밀화가 발생하고 있다. 응집체경계상은 초기상대밀도가 0.3으로서 초기 겉보기항복응력이 0이므로 아주 작은 가압력으로도 치밀화가 발생한다. 초기에는 밀도가 낮아 겉보기항복응력이 낮고 따라서 가압력에 따라 치밀화속도(밀도-압력 곡선에서의 기울기)가 높으나, 압력이 증가함에 따라 밀도가 높아지고 치밀화속도가 늦어져 결국 나중에는(1000 MPa 이상) 매우 큰 압력을 가하여도 약간의 치밀화만이 일어남을 알 수 있다. 응집체내부상과 응집체경계상의 밀도가 같아지는 지점(가압력 = 286 MPa)부터는 두 상이 같은 치밀화곡선을 따라간다. 그러나, 두 상이 같은 치밀화곡선을 따라 밀도가 증가한다는 것이 두 상의 구별이 생기는지에 대해서는 확실치 않으며 이에 대한 추가의 실험적 고찰이 필요하다. 여기서 주목할 점은 압분곡선에서 밀도증가율이 급격히 변화하는 지점이 있다는 것인데, 이 지점에서의 각상의 밀도(따라서 평균밀도)는 응집체내부상의 초기밀도에 해당한다. 치밀화를 지배하는 부분은 밀도가 더 낮은 상이 되는

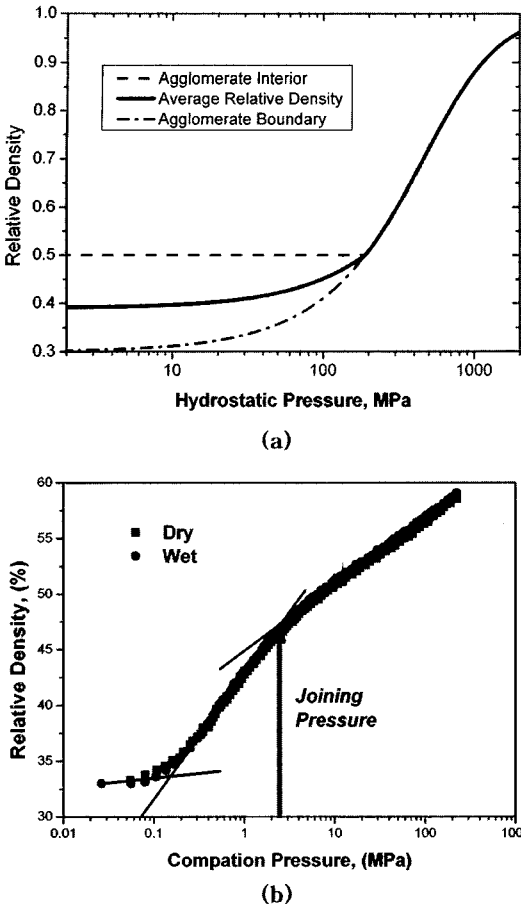


Fig. 7. (a) Calculated and (b) experimental [7] compaction curves for powder agglomerates.

데, 이 밀도에 해당하는 압력보다 가압력이 낮으면 응집체경계상이 치밀화를 지배하고 가압력이 높으면 두 상이 균일하게 치밀화에 기여한다.

이 밀도증가율이 급격히 변하는 지점은 반로그축 그림 [그림 7(a)]에서 보면 더욱 명확한데, 문헌에서의 실험결과 그림 7(b)와 비교하면 이 지점은 결합지점 (joining pressure point)에 해당된다고 판단된다. 본 계산 결과는 아주 단순화된 형태의 모델을 가지고 실제 분말재료의 물성이 아닌 가상의 물성값을 이용한 결과이므로, 실험결과와 완전히 일치하지는 않으나 실험에서 나타나는 곡선의 형태 및 반로그축 압분곡선에서 기울기가 변하는 지점들을 재현할 수 있다는 점에서 의미가 있다. 추후 실험을 통하여 응집체의

상태에 해당되는 타당성 있는 물성을 구하고, 실제 재료에 적용할 예정이다. 또한 압력에 의한 치밀화 뿐만 아니라, 각 상에서의 확산실험 및 확산이론을 접목시켜 확산지배 치밀화 거동의 경우에도 적용할 것이다. 이 모델은 응집이 많이 발생하는 나노분말의 치밀화(가압 또는 무기압 소결)의 이론적 해석에 적용될 수 있다.

5. 결 론

분말응집체의 치밀화 거동을 모사하기 위하여 재료를 분말 응집체내부상과 응집체경계상으로 구별하여 고려하는 응집체 모델을 제안하였다. 본 응집체 모델에서는 형상을 정육면체와 구형으로 단순화시켰고, 각 상에서의 치밀화 거동은 독립적이며 같은 가압력을 받는다고 가정하였다. 응집체 모델을 다공질체의 압력의존 소성변형이론과 결합하여 냉간정수압 공정 시 치밀화 거동을 해석하였다. 계산결과, 냉간정수압을 받는 분말응집체는 초기에는 밀도가 낮은 응집체경계상에서 치밀화가 먼저 일어나고 이 밀도가 응집체내부상의 초기 밀도에 도달한 후에는 두 상이 같은 치밀화 거동을 하게 됨을 예측하였다. 이 계산에서는 치밀화속도가 크게 달라지는 지점이 있음을 발견하였고 이 지점은 문헌에서 나타난 결합지점에 해당한다고 판단된다. 이 응집체 모델은 미립분말의 치밀화, 특히 나노분말에 유용하게 적용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 나노핵심기술개발 사업의 일환인 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다. 본 연구의 모델에 대해 유익한 토론을 해주신 여러분들께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Metals Handbook, Vol. 7, 9th. Ed., ASM, Metals Park (1984) 1.
2. 분말재료공학, 강석중, 장시영 편집, 한국분말야금학회, 서울 (2004) 283.
3. 강석중: 소결: 치밀화, 입자성장과 미세조직, 과학문화사, 서울 (2000) 67.
4. J-S. Lee: unpublished.

5. K. Kuwagia and M. Horiob: *Chemical Eng. Sci.*, **57** (2002) 4737.
6. K. Ceylan and G. Kelbaliyev: *Powder Technol.*, **119** (2001) 173.
7. B. J. Briscoe and N. Ozkan: *Powder Technol.*, **90** (1997) 195.
8. H. Ferkel and R. J. Hellmig: *NanoStruc. Mater.*, **11** (1999) 617.
9. A. Winsel and E. Bashtavelova: *J. Power Sources*, **73** (1998) 242.
10. S. V. Divinski, F. Hisker, Y.-S. Kang, J.-S. Lee and Chr. Herzig: *Acta Mater.*, **52** (2004) 631.
11. H. S. Kim: *Scripta Mater.*, **39** (1998) 1057.
12. H. S. Kim, Y. Estrin and M. B. Bush: *Acta Mater.*, **48** (2000) 493.
13. H. S. Kim and Y. Estrin: *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 4115.
14. D. N. Lee and H. S. Kim: *Powder Metall.*, **35** (1992) 275.
15. H. S. Kim: *Mater. Sci. Eng.* 251A, (1998) 100.
16. H. S. Kim, Y. Estrin, E. Gutmanas and C. K. Rhee: *Mater. Sci. Eng.* **307A**, (2001) 67.