

## 폭약을 이용한 세라믹분말의 충격고화에 관한 연구

김영국<sup>1)</sup>, 김시조<sup>2)</sup>, 조상호<sup>3)</sup>\*

### A Study on the Shock Compaction of Ceramic Powders using Explosive

Young-Kook Kim, See-Jo Kim, Sang-Ho Cho

**Abstract** ZnO-98% and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2% powder were consolidated by shock compaction technique, which uses a high performance explosive. The microstructural and electrical characteristics of ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact with density of 97% and hardness of 220~250 Hv, were investigated using SEM (Scanning Electron Microscope) and X-ray diffraction analysis, respectively. In the microstructures of the compact, there were no visible cracks at most of the surface areas, and interparticle bonding between powder particles was confirmed. The broadened peaks were detected due to deformation of crystallite size and high electric resistances were confirmed due to increased grains because of shock energy with a high pressure and high velocity.

**Key words** Shock compaction, Shock pressure, Ceramics, Explosive, ZnO

**초 록** 본 논문에서는 산업용 폭약을 이용한 충격고화기술을 ZnO-98%과 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2% 혼합분말에 적용하여 직경 30mm, 두께 6mm인 ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>고화체를 형성 시켰다. 고화체의 경도 및 상대밀도는 각각 220~250 Hv, 97%이었으며, 표면에 대한 주사현미경 관찰결과 균열 및 결함은 발생되지 않았으며, 분말입자들은 강한 충격파에 의해 변형되어 서로 결합되었음을 확인하였다. 또한 X-ray 분석결과로부터 입자 간의 격자결합 및 결정자의 변형을 확인 할 수 있었으며, 이러한 격자결합과 결정자의 변형은 높은 전기저항의 원인이 된다는 것을 보여주었다.

**핵심어** 충격분말고화, 충격파, 세라믹, 폭약, ZnO

### 1. 서 론

충격분말고화(Shock Powder Compaction)는 폭약의 폭발력을 이용하여 다이아몬드 합성(Hokamoto et al, 2000)을 하거나 금속분말이나 난소결성 세라믹 분말 등을 강하게 충격압축시켜 덩어리로 고화시키는 기술이다. 2차 세계대전 이후, 폭발용접(Derivas et al, 1967) 및 폭발성형 연구와 함께 산업적 생산을 목적으로 시작되었고, 최근에는 기능성 세라믹재료의 성형에 활용되고 있다. 이 기술

은 폭약의 폭발력에 의해 발생하는 충격파가 매우 빠른 속도로 분말을 통과하면서 입자의 소성변형과 급랭응고과정을 야기시켜 입자간의 결합을 유도한다(Meyers, 1994). 따라서 일반적인 세라믹 소결방법에 비해 제조공정이 간단하고, 장시간의 열처리가 불필요하며, 재료의 결정성장(Grain growth)이 일어나지 않고, 저용점(400~500°C)에서 상변이가 쉽게 일어나는 재료도 상변이 없이 손쉽게 제조가 가능하다(Kim et al, 2011). 그리고 용점과 관계없이 다양한 물질을 세라믹재료에 첨가하여 기능성 세라믹재료를 제조할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 하지만 강한 충격파에 의해 재료내부에 균열(Crack)이 쉽게 일어나기 때문에 충격분말 고화기술로 제작된 고화체의 산업응용연구는 그다지 많지 않다. 특히 세라믹 분말의 경우, 취성이 강해서 다양한 요인(고속충격, 인장력, 잔류응력 등)에 의해 재료내부에 쉽게 균열이 발생된다(Kim et al, 2009, Meyers et al, 1999). 따라서 충격분말 고화기술은 난소결성 재료를 성형할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 폭발 충격파에 의하여 형성된 고화체

<sup>1)</sup> 구마모토 대학 충격극한환경연구센터 연구원

<sup>2)</sup> 안동대학교 기계설계공학과 교수

<sup>3)</sup> 전북대학교 자원에너지공학과 부교수

\* Corresponding Author: chosh@jbnuc.ac.kr

Tel: +82-63-270-4636

Address: Department of Minerals Resources and Energy Eng.,  
Chonbuk National University, 567 Baekje-daero,  
deokjin-gu, Junju 561-756 Korea

Received: April 16, 2012

Revised: April 25, 2012

Accepted: April 25, 2012

에 발생하는 균열을 제어하지 않고서는 상업화가 어려울 것이다. 본 연구에서는 강한 충격파에 의한 재료내부의 균열발생을 방지할 목적으로 구리분말을 사용하였고, 투명박막 제작용으로 사용되는 산화아연(ZnO)-산화갈륨( $Ga_2O_3$ ) 세라믹을 충격분말 고화기술을 이용하여 제작하고, 제작된  $ZnOGa_2O_3$  고화체의 미세조직과 전기적 특성을 분석한 후, 산업응용에 대한 적용 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 충격분말 고화장치를 나타내는 개략도이다. 장치는 기본적으로 전기뇌관, 폭약용기, 물용기, 분말용기, 분말캡슐로 구성되어 있다. 높은 충격압력을 만들기 위해서 폭약은 6.9 km/sec의 폭발속도를 나타내는 고성능 폭약을 사용하였고, 수중충격파를 만들기 위해서 충격반응용기에 비압축성 물질인 물을 채워 넣었다. 본 연구에 사용된 분말은 산화아연 98%와 산화갈륨 2%의 혼합분말이 사용되었다. 혼합분말은 볼밀링 장치를 사용하여 100 rpm의 회전수로 3시간 동안 혼합된 후, 분말캡슐에 넣어져 이온밀도의 60%가 되도록 유압압축기를 이용하여 50 MPa의 압력으로 압축시켰다. 세라믹은 취성이 높아 강한 충격에 의해 깨지기 쉬우므로 균열발생을 방지할 목적으로 구리분말이 사용되었으며, 세라믹 분말의 위, 아래에 충전되었다. 충격분말 고화장치의 작동원리는 전기뇌관(Electric detonator)에 의해 폭약이 폭발하면, 폭약내에 충격파의 일종인 폭굉파(Detonation wave)가 발생되고, 폭굉파는 물용기 속으로 들어가면서 수중충격파로 전환된다. 결국, 수중충격파는 세라믹

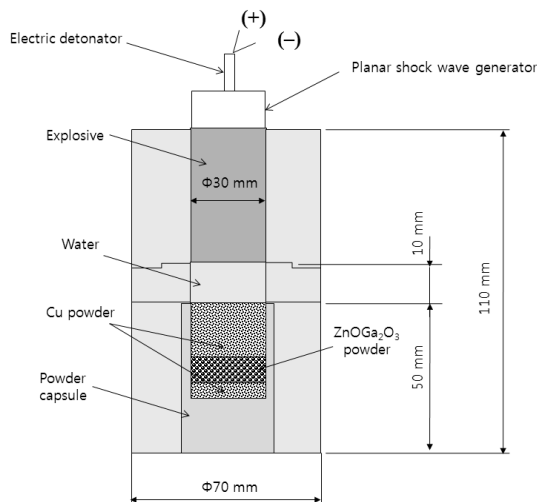


Fig. 1. Schematic illustration of shock consolidation device using underwater shock wave

분말을 강하게 충격압축시키면서 분말을 고화시킨다. 수중충격파를 이용하는 이유는 물용기 형상에 따라 충격압력을 쉽게 제어할 수 있기 때문이다(Kim and Itoh, 2007). 분말에 작용하는 충격파는 평면파(Planar wave)가 되지 않으면 실험중에 분말이 비산되거나 재료 내부에 큰 균열이 발생되기 쉽다. 따라서, 폭굉파와 수중충격파의 전파과정을 이해하고 분석하여 적절한 물용기를 제작하기 위해 선행적으로 수치해석을 실시하였다. 수치해석은 유한요소법에 근간을 둔 LS-DYNA 3D 상용프로그램을 사용하였고, 고화장치의 계산모델은 Fig. 2와 같이 단순화시켜 계산하였다. 충격파에 의해 고화된 재료의 미세조직과 상변화 조사는 주사전자 현미경(SEM, JCM-5700, JEOL Japan)과 X-ray(RIGAKU, Rint 2100)분석 방법을 각각 이용하였고, 고화체가 가지는 전기저항은 극좌표선도(Nyquist plot, HIOKI 3532-80, Japan) 방법을 통해 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

수치해석에 의한 결과로써, 폭약의 폭발에 의해 발생된 폭굉파가 물용기로 전파하고, 수중충격파로 변환되는 과정을 Fig. 3에 도시하였다. 평행하게 전파하는 폭굉파와 수중충격파의 발생과 동시에 물용기의 벽면으로부터 반사파(Reflected waves)들이 발생하는 것을 알 수 있다. 이 반사파는 물용기 중앙부분에서 서로 중첩되고 난 후, 수중충격파를 쫓아 전파하였다. 반사파의 압력은 물용기의 내부형상에 따라 다르고 분말을 고화시키는 데 있어 매우 중요한 요소이다(Itoh et al, 1998). Fig. 4는 수치해석에 의해 얻어진 수중충격파와 반사파의 압력을 시간변화에 따라 나타낸 것이다. 수중충격파의 충격압력은 약 6 GPa, 반사파의 충격압력은 약 8 GPa로 나타났고, 분말에 도달하는 두 압력파는 매우 짧은 시간이지만 다소 차이가 발생하였다. Fig. 5는  $ZnOGa_2O_3$

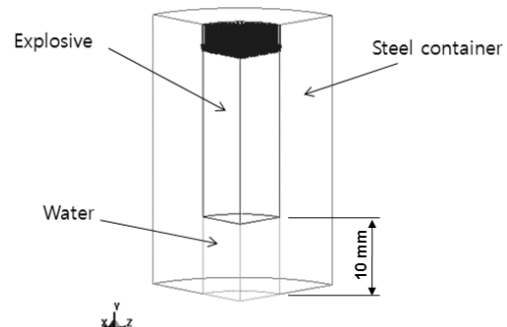


Fig. 2. Geometry of simplified numerical simulation model

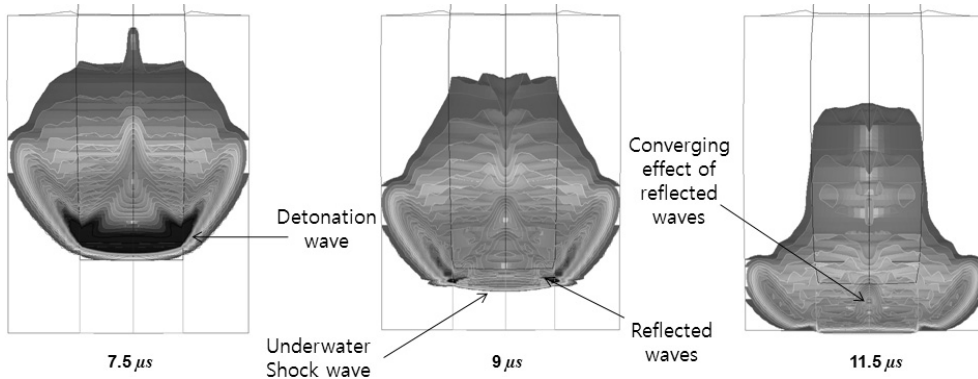


Fig. 3. Propagation and generation phenomenon of detonation wave, underwater shock wave and reflected waves

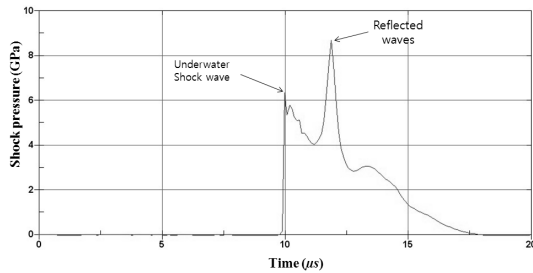


Fig. 4. Shock pressure impacting on the powders obtained from the result of numerical simulation

고화체의 사진을 나타낸 것이다. 분말캡슐에서 회수된 타원형 고화체의 크기는 폭이 30 mm, 두께가 6 mm이고, 경도가 220~250 Hv, 상대밀도는 97%로써 고밀도를 나타냈다. 고화체의 표면에서 충격파에 의한 균열은 보이지 않았고, 구리분말의 고열원에 의해 충분한 열전달이 이루어졌음이 확인되었다. 일반적인 충격고화기술에서 고속과 고압을 가지는 충격파는 재료내부에 균열을 쉽게 발생시킨다. 충격파의 빠른 충격압축에 의해 분말입자는 수μsec 안에 급랭응고과정을 거치면서 큰 잔류응력을 포함하며 고화되기 때문이다. 이런 균열발생은 산업적 생산을 방해하는 요인이 된다. 열용량(Heat capacity)이 낮은 구리분말은 수μsec 내로 입자들을 통과하는 충격파에 의해 압축되어 매우 빠르게 고온상태가 되며 고열원을 발생시킨다. 이 고열원은 세라믹 분말입자들의 급랭응고과정을 다소 완만한 응고과정으로 유도하여 잔류응력 및 균열발생을 완화시킨다. Fig. 6(a)와 (b)는 ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고화체의 파단면에 대한 미세조직을 분말상태와 비교해서 나타낸 것이다. 고화체의 미세조직에서 산화갈륨과 산화아연의 분말입자들이 충격파의 영향으로 표면변형이 생기고 입자간 결합이 이루어졌으며, 결정성장(Grain growth)도 일어나지 않았다. 일

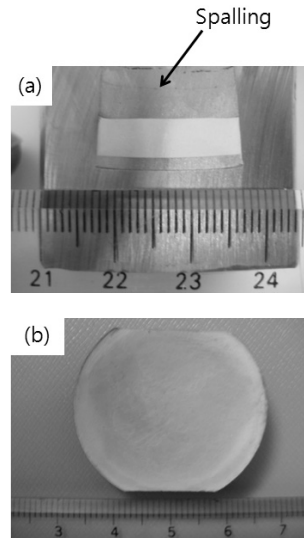


Fig. 5. Photograph of (a) shock-consolidated ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98:2) bulk in the powder capsule and (b) processed ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with width of 30 mm and thickness of 6 mm

반적으로 충격파의 선단 부분은 고온, 고압력을 나타낸다. 이런 충격에너지는 세라믹 분말입자들을 통과하면서 입자표면의 산화피막을 파괴하고, 열변형을 야기시켜 입자간 결합을 유도하기 때문에 입자표면에 상당한 영향을 준다. Fig. 6(c)에서 보여지는 것과 같이 구리분말은 완전히 녹아 고화되었다. 또한 강한 충격압력에 의해 증기압이 발생되면서 구리고화체 내부에 기공이 보이는 미세조직을 나타냈다. 충격고화시스템에서 재료가 고화되는 온도는 측정할 수가 없다. 강한 충격파에 의해 센서가 모두 파괴되기 때문이다. 하지만 1085°C의 용점을 가진 구리분말이 완전히 녹은 상태로 보아, 적어도 1000°C이상의 온도가 발생되었고, 세라믹 고화체에 충

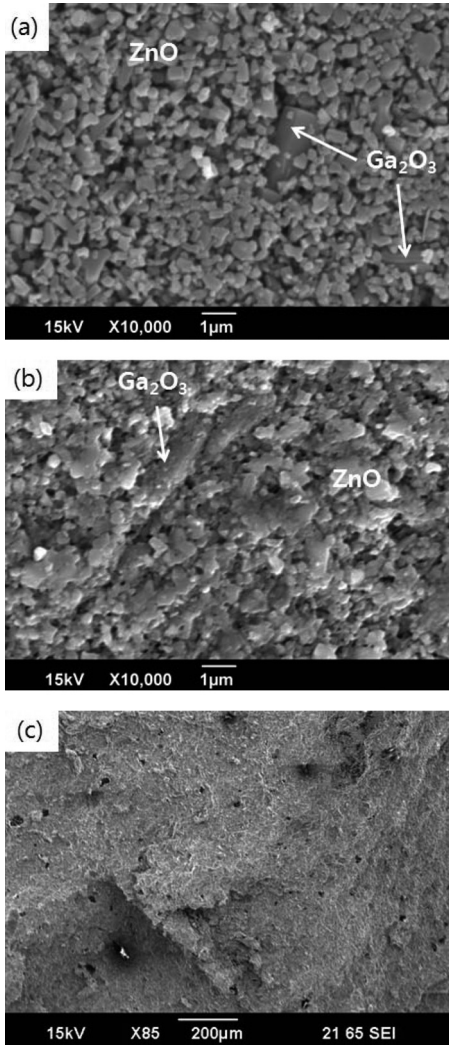


Fig. 6. Microstructures of (a) ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> starting powder, (b) shock-consolidated ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c) Cu bulk

분한 열전달이 이루어졌을 것으로 판단된다. Fig. 7은 ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고화체에 대한 고화 전과 후의 X-ray 분석결과를 나타낸 것이다. 산화갈륨(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 첨가량이 적어 ZnO 상(Phase)만 확인되었다. 그리고, ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고화체의 대부분의 피크 (Peak)의 폭이 분말보다 다소 넓고, 강도 (Intensity)가 낮았다. 이것은 충격파에 의해 분말입자의 결정자의 크기(Crystallite size)가 감소되면서 생기는 현상이다. 충격분말고화는 강한 충격파에 의해 분말입자의 결정립(Grain)이 깨지기 쉽고, 결정립계(Grain boundary)가 증가하며, 격자결함(lattice defects)을 만드는 특성을 가진다(Kim et al, 2011). 이는 재료의 전기적 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다(Kim et al, 2009). Fig. 8은 충격파

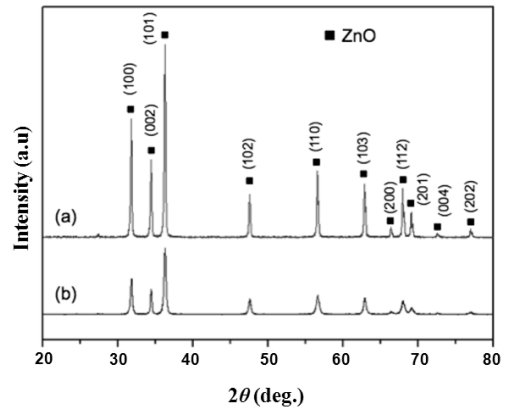


Fig. 7. XRD analysis of (a) ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> starting powder and (b) shock-consolidated ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

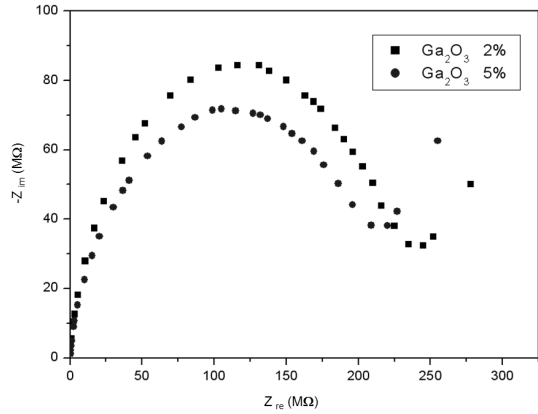


Fig. 8. Nyquist diagrams of shock-consolidated ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulks

에 의해 고화된 ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고화체의 전기저항을 극좌표 선도로 나타낸 것이다. 충격파에 의해 발생된 재료내부의 격자결함과 결정립계의 증가로 거의 절연체에 가까운 높은 전기저항을 나타냈다. 또한, ZnO에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가할수록 전기저항은 다소 낮아짐이 확인되었다.

#### 4. 결론

충격분말 고화기술을 이용하여 산화아연(ZnO)-산화갈륨(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 혼합분말에 대한 고화연구 및 고화체의 특성에 대한 조사를 실시하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 수중충격파의 압력과 거동에 관한 수치해석에서 폭굉파의 전파거동과 수중충격파의 발생 및 물용기 벽면으로부터 반사파가 생성됨이 확인되었다. 또한, 반사파들은 물용기 중앙부분에서 중첩된 후, 수중충격

파를 쫓아 전파하는 모습이 확인되었다. 수중충격파의 충격압력은 약 6 GPa, 반사파의 충격압력은 약 8 GPa로 확인되었다.

2. 충격분말고화방법에 의해 균열이 표면에 나타나지 않은 ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고화체를 얻었다. 고화체의 크기는 폭이 30 mm, 두께가 6 mm 이고, 밀도는 이론 밀도의 97%를 나타냈고, 경도는 220~250 Hv 이었다.
3. ZnOGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 고화체의 특성평가에서 충격파에 의해 분말입자표면의 변형이 관찰되었고, 입자간 결합이 확인되었으며, 결정성장은 나타나지 않았다. X-ray 분석결과에서 고화체의 피크가 분말의 피크와 비교해서 폭이 넓고, 강도가 낮았다. 이것은 충격파에 의해 분말입자의 결정자 크기(Crystallite size)가 감소되면서 나타나는 현상이며, 결정립(Grain)의 파괴와 결정립계의 증가를 예측할 수 있었다.
4. 충격파에 의해 결정립이 파괴되면서 결정립계(Grain boundary)가 증가하고, 절연체와 같은 높은 전기저항을 나타낸다는 것이 좌표선도 방법에 의해 확인되었다. 또한, ZnO에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가할수록 전기저항은 다소 낮아짐이 확인되었다.

끝으로, 충격분말 고화기술은 결정성장 없이 고밀도의 세라믹 벌크체를 낮은 제조비용으로 쉽게 제조할 수 있다. 이전 충격분말 고화연구들에서는 고화체 내부에 발생하는 균열문제로 산업에 적용할 수 없었지만, 구리 분말을 이용한 균열발생 문제를 해결함으로써, 초전도 케이블, 디스플레이, 태양전지, 광촉매 산업 등에 사용

되는 투명박막 제작용의 세라믹 타겟재료로서 충분히 적용 가능할 것으로 사료된다.

**참고문헌**

1. Hokamoto K., S. I. Tanaka and M., Fujita, 2000, Optimization of the experimental conditions for high-temperature shock consolidation, International Journal of Impact Engineering, 24, 631-640.
2. Derivas A. A., V. M. Kudinov and F. I. Maveenkov, 1967, Explosive welding, Combustion, Explosion, and Shock Waves, 3, 111-118.
3. Meyers M. A., Dynamic behavior of materials. 1994, John Wiley & Sons Inc, 523-540p.
4. Kim Y., F. Mitsugib, I. Tomoaki, K. Hokamoto and S. Itoh, 2011, Shock-consolidated iO<sub>2</sub> bulk with pure anatase phases fabricated by explosive compaction using underwater shock wave, Journal of the European Ceramic Society 31, 1033-1039.
5. Kim Y., T. Ueda, K. Hokamoto and S. Itoh, 2009, Electric and microstructural characteristics of bulk ZnO fabricated by underwater shock compaction, Ceram. Inter. 35, 3247-3252.
6. Meyers M. A., D. J. Benson and E. A. Olevisky, 1999, Shock consolidation: Microstructurally- based analysis and computational modeling, Acta mater., 47, 2089-2108.
7. Kim Y. and S. Itoh, 2007, A study on the behavior of underwater shock waves generated in a water container and its application to magnetic refrigeration material, The International journal of Multiphysics, 1, 3, 291-302.
8. Itoh S., S. Kubota, S. Nagano and M. Fujita, 1998, On generation of ultra-high pressure by converging of underwater shock waves, J. Pressure Vessel Technol. 120, 51-55.

**김영국**



1998년 부경대학교 기계설계학과 공학사  
2002년 부경대학교 대학원 기계공학과 공학석사  
2008년 일본 구마모토대학 자연과학 연구과 공학박사

Tel: 010-7150-6333  
E-mail: kim@shock.smrc.kumamoto-u.ac.jp  
현재 구마모토 대학 충격극한환경연구센터 특별연구원

**김시조**



1984년 연세대학교 기계공학과 학사  
1991년 포항공과대학교 대학원 기계공학과 석사  
1995년 포항공과대학교 대학원 기계공학과 박사

Tel: 010-8955-4954  
E-mail: sjkim1@andong.ac.kr  
현재 안동대학교 기계설계공학과 교수

**조상호**



1998년 전북대학교 공과대학 자원공학과 학사  
2000년 전남대학교 대학원 자원공학과 석사  
2003년 북해도대학교 대학원 공학연구과 박사

Tel: 063-270-4636  
E-mail: chosh@chonbuk.ac.kr  
현재 전북대학교 자원·에너지공학과 교수