

# 나노 세라믹 분말의 고온 치밀화와 결정립 성장의 해석

김 홍 기\* · 김 기 태\*\*  
(2000년 1월 31일 접수)

## Analysis for Densification Behavior and Grain Growth of Nanocrystalline Ceramic Powder under High Temperature

HongGee Kim and KiTae Kim

**Key Words :** Nanocrystalline Ceramic Powder(나노 세라믹 분말), Densification(치밀화), Grain Growth(결정립 성장), Pressureless Sintering(상압 소결), Sinter Forging(일축 압축 소결), Hot Pressing(금형 압축 소결), Constitutive Model(구성 모델), Finite Element Analysis(유한요소해석)

### Abstract

Densification, grain growth, and phase transformation of nanocrystalline ceramic powder were investigated under pressureless sintering, sinter forging, and hot pressing. A constitutive model for densification of nanocrystalline ceramic powder was proposed and implemented into a finite element program (ABAQUS). A grain growth model was also proposed by including the effect of applied stress on grain growth when phase transformation occurs. Finite element results by using the proposed models well predicted densification behavior, deformation, and grain growth of nanocrystalline titania powder during pressureless sintering, sinter forging, and hot pressing. Finite element results by using the proposed model also well predicted experimental data in the literature for densification behavior of nanocrystalline zirconia powder during pressureless sintering and sinter forging.

### 1. 서 론

일반적으로 나노 세라믹(nanocrystalline ceramic)은 결정립 크기가 100 nm 이하인 세라믹을 말한다. 나노 세라믹은 1980 년 이후부터 활발히 연구되어 오고 있는 분야이며 결정립 크기가 작으므로 일반적인 마이크론 크기의 결정립을 갖는 세라믹에 비해 강도, 경도, 확산, 연성과 인성의 증가 및 밀도, 탄성계수와 열전도도 감소 등의 여러 장점을 갖고 있다.<sup>(1-5)</sup> 이러한 특성들을 이용하여 열 차단용 코팅,<sup>(1,5)</sup> 센서나 필터,<sup>(3,4)</sup> 세라믹 부품의 결합 등에 사용되거나 증가된 확산성을 이용하여 복잡한 형상의 세라믹 부품의 성형<sup>(5)</sup>에 이용될 수 있다. 또한, 마이크론 크기의 세라믹 분말에 2 차상(second

phase)으로 나노 세라믹 분말을 첨가하여 파괴 인성을 증가 시킬 수 있다.<sup>(1)</sup>

이러한 장점에도 불구하고 나노 세라믹 분말의 생산, 예비 성형체의 제조 및 소결 과정에서 여러 가지 어려운 점이 발생한다. 특히 소결 과정에서 큰 결정립 성장이 발생하면 나노 세라믹의 특성을 유지할 수 없기 때문에 소결 과정에서 결정립 성장을 억제하기 위한 방법에 대해서는 많은 연구가 수행되었다.<sup>(6-8)</sup> 나노 세라믹 분말을 이용해서 우수한 물성을 갖는 부품을 정밀 정형하기 위해서는 고온에서 결정립 성장과 치밀화 거동에 대한 다양한 실험과 이를 예측할 수 있는 구성 모델에 의한 이론적 연구가 필요하지만 아직까지 많은 연구가 수행되고 있지 않은 형편이다.

Averback 등<sup>(9)</sup>은 마이크론 크기의 분말에 대해 제안된 Coble 의 크리프 치밀화 모델에서 치밀화 속도는 기공의 크기에도 의존한다고 가정하고 기공의 크기를 포함하는 상압 소결에서의 치밀화 속

\* 포항공과대학교 기계공학과

\*\* 회원, 포항공과대학교 기계공학과

E-mail : korean@postech.edu

TEL : (054)279-2164 FAX : (054)279-5899

도식을 제안하였다. 하지만 치밀화에 따른 기공의 크기에 대한 정확한 예측이 힘들다는 단점이 있다. 최근에 나노 세라믹의 상압 소결에서 기공의 크기와 결정립 크기와의 관계에 대한 여러 연구가 수행되고 있다.<sup>(10,11)</sup>

Casagrande 와 Sofronis<sup>(12)</sup>는 미세 역학적 접근을 통해 초기 치밀화 단계에서의 치밀화 모델 개발을 위한 연구를 수행하였다. 또한 제안된 모델에 의한 이론적 해석 결과를 바탕으로 일반적 하중하에서의 변형률 속도 포텐셜을 제안하기 위한 기초 연구를 수행한 바 있다.

Liao 등<sup>(13,14)</sup>은 열간 금형 압축 소결시 큰 가압력과 낮은 온도에서의 치밀화와 결정립 성장을 위한 모델을 제안하고 나노 티타니아 분말을 사용한 금형 압축 소결 실험치와 치밀화 모델에 의한 계산치의 비교 검토 연구를 수행하였다. 특히 이들은 소결시 상변이에 의해 결정립 성장이 영향을 받음을 실험적으로 관찰하고 이에 대한 이론적 분석 연구를 수행하였다.

Hague 와 Mayo<sup>(15,16)</sup>는 외력에 의해 향상된 확산 크리프 치밀화와 소성변형에 의한 기공의 수축에 의한 치밀화를 함께 고려한 치밀화 모델을 제안하고 이론치와 나노 지르코니아 분말 성형체의 고온 일축 압축 소결 실험치와 비교하는 연구를 수행하였다. 그들에 의하면 큰 기공은 주로 소성변형에 의해 제거되고 작은 기공은 확산 크리프에 의해 제거됨을 알 수 있다.

Suryanarayanan 과 Sastry<sup>(17)</sup>는 마이크로 크기의 분말의 치밀화 모델로 제안된 Helle-Easterling-Ashby(HEA)의 열간 등가압 하의 치밀화 모델에 바탕을 두고 가압 조건에 따른 전체 응력(global stress)의 변화, 불순물의 영향, 입자간의 마찰력, 입자들의 응집, 하한응력(threshold stress) 등의 영향을 고려한 모델을 제안하고, 구리와 MoSi<sub>2</sub>의 금형 압축하에서의 가압력에 따른 상대밀도 변화의 실험치와 모델에 의한 계산치를 비교하는 연구를 수행하였다.

위의 연구 결과들은 나노 세라믹 분말을 사용하여 상압 소결, 금형 압축 소결, 일축 압축 소결, 열간 등가압 소결 등의 고온 치밀화 실험과 이에 대한 이론적 연구를 수행하였지만 제안된 구성 모델은 하나의 성형 공정에만 적용되는 제약이 있다.

최근에 Kim 과 Kim<sup>(18,19)</sup>은 나노 미터 크기의 티타니아 분말(n-TiO<sub>2</sub> ceramic powder)을 사용하여 상압 소결과 금형 압축 소결 실험을 수행하여 상변이, 결정립 크기 및 상대밀도의 실험치를 얻었다. 또한, 일반적 하중하에서 나노 세라믹 분말의 고온 치밀화 거동을 예측할 수 있는 구성 모델을 제

안하고 유한요소해석을 수행하여 실험치와 비교 검토한 바 있다.

본 논문에서는 나노 티타니아 분말(n-TiO<sub>2</sub> ceramic powder)을 사용하여 상압 소결, 일축 압축 소결 및 고온 금형 압축 소결 실험을 수행하여 상변화, 결정립 크기 및 상대밀도의 실험치를 얻었다. 또한, 일반적 하중하에서 나노 세라믹 분말의 고온 치밀화 거동을 예측할 수 있는 구성 모델을 수정 제안하고 상변이가 있을 때 결정립 성장을 예측할 수 있는 결정립 성장 모델을 제안하였다. 그리고, 이들 구성 모델들을 적용한 유한요소해석을 수행하여 실험치와 비교 검토하였다. 아울러, 문헌상에 있는 나노 지르코니아 분말의 상압 소결과 일축 압축 소결의 실험치를 제안된 구성 모델을 사용하여 예측하는 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

본 논문에서는 평균 입자 크기가 34 nm 인 티타니아 분말(NanoTek Titanium Dioxide, Nanophase Tech. Corp., U.S.A.)을 사용하였으며 이 분말의 물리적 성질과 각 상에서의 이론밀도 등은 다른 문헌<sup>(18,19)</sup>에 자세히 나타나 있다.

### 2.1 상압 소결과 금형 압축 소결

상압 소결과 금형 압축 소결 실험은 Kim 과 Kim<sup>(18,19)</sup>의 결과를 이용하였다. 실험과정을 간단히 요약하면 다음과 같다. 상압 소결을 위한 시편은 금형 압축과 냉간 정수압 성형에 의해 평균 상대밀도  $D=0.622$  를 갖는 원통형 시편을 성형하고 진공 상태로 600, 700 및 800°C에서 0 분에서 600 분까지 소결하였다. 금형 압축 소결은 상온에서 상대밀도는  $D=0.563$  을 갖는 시편을 금형내에서 성형하고 600, 700 및 800°C에서 354 MPa의 축 하중으로 0 분에서 120 분까지 가압 성형 하였다.

### 2.2 일축 압축 소결

일축 압축 소결을 위한 시편은 내경이 7.0 mm 인 초경 금형에 분말 0.73 g을 넣고 양단 압축 방법으로 10 MPa로 성형 한 후 보다 균일한 밀도를 얻기 위하여 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형기(ABB Autoclave Systems, Inc., U.S.A.)에서 정수압 성형하였다. 그 후 시편을 연마하여 원통형 형상으로 가공한 후 가공에 의해 발생한 잔류응력을 제거하고 적당한 강도를 유지하는 시편을 성형하기 위하여 500°C에서 30 분간 상압 소결을 하였다. 최종 시편의 평균 직경은 5.62 mm, 평균 높이는 7.62 mm, 평균 상대밀도는  $D=0.636$  이었다.

준비된 시편은 진공로에 넣고 분당 10°C의 승

은 속도로 실험 온도가 650 와 700°C에 도달할 때까지 가열 한 후 2 분간 유지하고 초당 1.9 MPa의 하중 속도로 실험 하중까지 가한 후 하중을 일정하게 유지하였다. 실험 하중은 초기 축 방향 응력이 175 ~ 346 MPa 이 되도록 가하였으며 실험 온도에서의 온도 유지시간은 0 분에서 120 분까지였고, 유지시간이 지난 후 하중을 제거하고 로냉 하였다.

2.3 밀도, 결정립 크기 및 변형률의 측정

소결이 끝난 시편은 아르키메데스 법으로 밀도를 측정하였다. 상 변화와 결정립 크기는 X 선 회절 분석을 통하여 관찰하였다. X 선 회절 분석을 위한 시편 준비 및 분석 조건은 다른 문헌(18,19)에 자세히 나타나 있다. 일축 압축 소결 실험시 소결 시간에 따른 변형률 실험치는 실험이 끝난 시편의 높이와 높이 방향으로 여러 지점(14 지점)에서의 직경의 평균치를 측정한 후 0 분 시편의 높이와 평균 직경을 기준으로 축 방향 변형률과 반경 방향 변형률을 계산하였다.

3. 이론

마이크론 크기의 세라믹 분말의 고온 치밀화 거동을 예측할 수 있는 구성 모델에 대한 연구는 많이 수행되었지만(20,21) 이들 모델로는 나노 세라믹 분말의 치밀화를 잘 설명할 수 없다. 나노 세라믹의 경우 분말 크기가 작아짐에 따라 소결 포텐셜 값이 커질 뿐만 아니라 가압의 효과를 얻기 위해서 가압력도 커져야 하므로 일반적으로 가정된 선형 치밀화 기동력을 보다 정확한 지수 함수 식으로 나타내어야 한다는 큰 차이점이 있다.(14,16,18,19)

본 논문에서는 나노 세라믹의 치밀화 모델을 위해 소결 포텐셜을 상수로 가정하지 않고 상대밀도와 결정립 크기의 함수로 나타내었다.(22,23) 또한, 분말 크기가 작고 가압력이 크므로 치밀화 기동력을 선형함수식이 아닌 지수 함수식으로 표현하였으며,(14,16,18,19) 가압력에 의해 확산계수가 감소하는 성질(14)과 상변이에 의해서 확산계수가 증가되는 성질(7,24,25)을 고려하였다. 한편, 나노 세라믹 분말의 소결에서는 확산 크리프가 주된 치밀화 기구로 작용하므로 멱수법칙 크리프, 소성 흐름, 경계 반응 확산(interface reaction controlled diffusion)등이 치밀화에 미치는 영향은 고려하지 않았다.(14,26)

3.1 확산 크리프 모델

Kim 과 Kim(18,19)이 제안한 고온에서 나노 세라믹 분말의 일반적 하중하에서의 확산 크리프 변형

률 속도식을 다음과 같은 변형률 속도 텐서로 수정 제안하였다.

초기단계에서의 크리프 변형률 속도 텐서  $\tilde{\epsilon}$  는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\tilde{\epsilon} = \frac{(1 - D_0)}{D(D - D_0)} \frac{D_{eff}}{R^3} \left\{ \frac{3C_1}{2D} \left[ \exp\left(\frac{\Omega\tilde{\sigma}'}{kT}\right) - \tilde{I} \right] + C_2 \frac{(1 - D_0)}{(D - D_0)} \left[ \exp\left(\frac{\Omega\sigma_m}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\Omega\sigma_s}{kT}\right) \right] \tilde{I} \right\} \quad (1)$$

여기서, D, D<sub>0</sub>, D<sub>eff</sub>, Ω, k, R, T, σ<sub>s</sub> 및 σ<sub>m</sub> 은 각각 상대밀도, 초기 상대밀도, 유효 확산계수, 원자 체적, 볼츠만 상수, 입자의 반경, 절대 온도, 상압 소결시의 소결 구동력인 소결 포텐셜 및 정수 응력을 나타낸다. 또한  $\tilde{I}$ ,  $\tilde{I}$  및  $\tilde{\sigma}'$  는 각각 단위 텐서, 각 항이 1 인 텐서 및 편차 응력 텐서이다. 식 (1)에서 C<sub>1</sub> 과 C<sub>2</sub> 는 실험치로부터 결정되는 재료상수이다.(20,27)

말기단계에서의 크리프 변형률 속도 텐서  $\tilde{\epsilon}$  는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{D} \frac{D_{eff}}{R^3} \left\{ \frac{3C_3}{2} \left[ \exp\left(\frac{\Omega\tilde{\sigma}'}{kT}\right) - \tilde{I} \right] + C_4(1 - D)^{1/2} \left[ \exp\left(\frac{\Omega\sigma_m}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\Omega\sigma_s}{kT}\right) \right] \tilde{I} \right\} \quad (2)$$

여기서, C<sub>3</sub> 과 C<sub>4</sub> 는 실험치로부터 결정되는 재료 상수이다.(20,27)

확산계수는 가압력에 의해서 작아지게 되는데 가압력이 클 경우 확산계수의 감소 정도가 커서 이 영향도 무시할 수 없다.(14) 또한, 상변이 과정에서 원자들의 결합이 끊어지고 새로운 결합이 형성되어 결과적으로 물질의 이동이 증가되는 현상(Hedvall effect)이 있는데 이로 인해 결정립 성장이 나 치밀화 속도가 증가한다.(7,24,25) 따라서, 상변이에 의해 확산계수가 증가하게 되는데 아직까지 이에 대한 정량적인 연구는 수행되지 않았다. 본 논문에서는 다음과 같이 확산계수는 상변이 속도에 선형적으로 비례하고 가압력에 의해서 감소한다고 가정하였다.

$$D_{eff} = D_{eff,noph} \left( 1 + A_d \frac{dW_R}{dt} \right) \exp\left(\frac{\Delta V \sigma_m}{kT}\right) \quad (3)$$

여기서 D<sub>eff,noph</sub>, W<sub>R</sub> 및 ΔV 는 각각 상압에서의

상변이가 생기지 않을 경우의 유효확산계수, rutile 상의 무게 분율 및 활성화 부피(activation volume)를 나타낸다.

3.2 소결 포텐셜

보통의 마이크론 세라믹 분말에서의 소결 포텐셜은 대략 1 MPa 이내로 가압력에 비해 작기 때문에 소결 과정에서 상수로 가정될 수 있지만 나노 세라믹 분말의 경우 소결 포텐셜은 이보다 훨씬 큰 값을 가지므로 소결 포텐셜의 영향을 무시할 수 없다. 따라서, 본 논문에서는 소결 포텐셜을 소결 과정에서 상수로 가정하지 않고 상대밀도와 결정립 크기의 함수로 나타내었다.<sup>(22,23)</sup>

분말 성형체의 소결 중의 소결 포텐셜을 구하기 위한 여러 연구가 있었지만,<sup>(22,23,26)</sup> 본 논문에서는 확산 크리프가 주된 치밀화 기구인 경우에 대해 구해진 McMeeking 과 Kuhn<sup>(22)</sup>과 Ashby<sup>(23)</sup>에 의한 계산식을 각각 초기 치밀화 단계와 말기 단계에서 소결 포텐셜을 구하기 위해 사용하였다.

$$\sigma_s = \frac{12\gamma_s}{R_o} D^2 \left(\frac{D_o}{D}\right)^{1/3} \quad \text{at initial stage} \quad (4)$$

$$\sigma_s = \frac{4\gamma_s}{G} \left(\frac{1-D}{6D}\right)^{-1/3} \quad \text{at final stage} \quad (5)$$

여기서,  $\gamma_s$ ,  $R_o$  및  $G$  는 각각 표면 자유 에너지, 초기 입자의 반경 및 결정립 크기이다.

3.3 결정립 성장

일반적으로 결정립 성장은 정적인 결정립 성장과 변형에 의해 향상된 동적인 결정립 성장으로 나뉘어 고려된다.<sup>(16,20,21)</sup> 그러나 본 논문에서와 같이 상변이가 포함되는 경우에는 이와 같은 일반적인 결정립 성장식만으로는 설명되지 못한다. 그 이유는 상변이에 의해 상변이가 되기 전의 상(티타니아의 경우 anatase)과 상변이 후의 상(티타니아의 경우 rutile)의 크기가 달라지거나 상변이 과정에서 생기는 결정핵 생성(nucleation)에 의해 결정립 성장이 상변이가 고려되지 않은 경우와 많은 차이를 보이기 때문이다. 한 예로 Liao 등<sup>(13)</sup>은 rutile 상의 결정립 크기는 가압력이 증가하고 온도가 증가할 수록 작아짐을 관찰하고 이는 rutile 상의 결정핵 생성 속도가 가압력이 증가하면 증가하게 되고 증가된 결정핵 생성 속도는 상변이 후의 rutile 상의 결정립 크기를 감소시키기 때문이라고 설명하였다.

상압 소결에서의 정적인 결정립 성장은 다음과 같은 일반적인 식으로 쓸 수 있다.<sup>(16,20,21)</sup>

$$\dot{G}_{s,o} = \frac{k'}{nG^{n-1}} \quad (6)$$

여기서  $n$  과  $k'$  는 각각 지수 및 온도의 함수를 나타낸다.

한편 가해진 변형률에 의해서 향상된 동적인 결정립 성장 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>(15,16)</sup>

$$\dot{G}_{d,o} = \alpha G \sqrt{2 \dot{\epsilon}'_{ij} \dot{\epsilon}'_{ij} / 3} \quad (7)$$

여기서  $\dot{\epsilon}'_{ij}$  는 크리프 변형률 속도의 편차 성분이며,  $\alpha$  는 실험치로 결정되는 상수이다.

한편, Liao 등<sup>(13)</sup>의 결과를 고려하면 상변이가 있는 경우 가압력이 증가할수록 결정립 성장 속도는 둔화됨을 고려할 수 있다. 또한 결정립 성장 속도의 둔화 정도는 상변이 양이 많을수록 증가된다고 생각할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 상변이가 있을 때 가압력이 결정립 성장에 미치는 영향을 고려한 결정립 성장 속도식을 다음과 같이 제안하였다.

$$\dot{G} = \frac{1}{1 + A_g (W_R - W_{R_o}) \cdot (-\sigma_m)^q} (\dot{G}_{s,o} + \dot{G}_{d,o}) \quad (8)$$

여기서  $A_g$  와  $q$  는 실험으로부터 결정되는 상수이며,  $W_{R_o}$  는 성형 온도에 도달한 시점(성형 시간 0 분)에서의 rutile 상의 무게분율이다.

3.4 상변이

본 논문에서 사용된 나노 티타니아 분말은 소결 과정에서 anatase 상에서 rutile 상으로 상변이를 한다. 같은 온도에서 소결 중에 소결 시간에 따른 rutile 상의 무게분율은 다음과 같은 일반적인 상변이 관계식으로 잘 표현될 수 있다.<sup>(14,18,19)</sup>

$$W_R = W_{R_o} + (1 - W_{R_o}) \times \left\{ 1 - \exp(-m_1 \times t^{n_1}) \right\} \quad (9)$$

여기서  $m_1$ ,  $n_1$  및  $t$  는 상수, 지수 및 성형 시간이다.

한편, 티타니아가 anatase 상에서 rutile 상으로 상변이 할 때 부피가 수축하므로 시편의 전체 체적 변형률  $\epsilon_{v,total}$  은 기공의 수축(치밀화)에 의한 체적 변형률  $\epsilon_v$  와 상변이에 의한 체적 변형률  $\epsilon_{v,ph}$  의 합으로 나타낼 수 있다. 즉,

$$\epsilon_{v,total} = \epsilon_v + \epsilon_{v,ph} \quad (10)$$

여기서 상변이에 의한 체적 변형률  $\epsilon_{v,ph}$  는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\epsilon_{v,ph} = \ln\left(\frac{\rho_{th,o}}{\rho_{th}}\right) \quad (11)$$

식 (11)에서  $\rho_{th}$  와  $\rho_{th,o}$  는 각 상의 부피분율을 이용하여 계산되는 이론밀도와 성형 온도에 도달한 시점(성형 시간 0 분)에서의 이론 밀도를 각각 나타낸다. 한편 이론밀도를 구하는 방법은 다른 문헌<sup>(18,19)</sup>에 자세히 나타나 있다.

상변이에 의해서 시편이 등방향으로 수축된다고 가정할 수 있으므로 전체 변형률 속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_{ij,total} = \dot{\epsilon}_{ij} + \frac{1}{3}\dot{\epsilon}_{v,ph} \delta_{ij} \quad (12)$$

여기서  $\dot{\epsilon}_{ij}$  는 크리프 변형률 속도식이다.

#### 4. 실험 결과 및 해석

본 논문에서는 나노 티타니아 분말의 상압 소결, 일축 압축 소결 및 금형 압축 소결의 실험을 수행하고, 문헌에서 구한 상변이 모델 및 본 논문에서 제안한 결정립 성장 모델과 크리프 치밀화 구성 모델을 유한요소해석에 적용하여 구한 계산치와 실험치를 비교하였다.

제안된 구성 모델을 상용유한요소해석 프로그램인 ABAQUS<sup>(28)</sup>의 사용자 정의 서브루틴인 CREEP 과 USDFLD 에 적용하였다. 일축 압축과 금형 압축 소결의 경우 모두 양단 압축 방법을 사용하였으므로 x 축에 대한 대칭과 y 축에 대한 축대칭 조건으로부터 전체 단면의 1/4 만 해석하였다. 해석에는 96 개의 축대칭 요소인 CAX4(4-node bilinear axisymmetric element)와, 금형과 펀치의 경우 강체로 가정하여 IRS21A 요소(axisymmetric rigid surface element)를 사용하였다. 성형체와 금형 벽면 및 펀치 사이에 마찰이 없다고 가정한 경우 ( $\mu = 0$ )와 고온에서의 일반적인 마찰 정도인  $\mu = 0.3$  을 갖는 경우<sup>(18-21)</sup>에 대해 계산하였다.

제안된 구성 모델은 초기와 말기단계에서 서로 다른 크리프 변형률 속도식을 적용하므로 변형률 속도식이 달라지는 경계 부근의 상대밀도 구간에서는 변형률 속도의 연속성을 위하여 천이구간을 고려하였으며 이 구간에서의 변형률 속도식은 다

음과 같이 쓸 수 있다.<sup>(18,19)</sup>

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{D_2 - D}{D_2 - D_1} \dot{\epsilon}_{ij}^a + \frac{D - D_1}{D_2 - D_1} \dot{\epsilon}_{ij}^b \quad (13)$$

여기서  $\dot{\epsilon}_{ij}^a$  과  $\dot{\epsilon}_{ij}^b$  는 각각 초기와 말기단계의 변형률 속도식이며  $D_1$  과  $D_2$  는 각각 천이구간이 시작되는 상대밀도와 끝나는 상대밀도를 나타낸다. 본 논문에서는  $D_1 = 0.85$  와  $D_2 = 0.95$  를 사용하였다.

또한 소결 포텐셜도 초기와 말기단계로 나누어 구하였으므로 연속성을 위하여 천이구간을 고려하였으며 천이구간에서의 소결 포텐셜은 식 (13)과 같은 방법으로 구할 수 있다. 이 경우에는 식 (4)와 (5)에 의해서 계산되는 소결 포텐셜 값의 연속성을 고려하여  $D_1 = 0.70$  과  $D_2 = 0.80$  을 사용하였다.

구성 모델에 필요한 재료상수는 Liao 등<sup>(14)</sup>이 구한 값을 사용하였으며 계수 값들  $C_2$ ,  $C_4$  와  $C_1$ ,  $C_3$  는 각각 700℃에서 상압 소결과 346 MPa 로 일축 압축 소결 시 구성 모델에 의한 계산치가 치밀화와 변형률 실험치를 잘 예측하는 값으로 결정하였다. 또한, 각 온도에서의 유효확산계수 및 계수  $A_d$  는 상압 소결 실험치를 잘 예측하는 값으로 결정하여 사용하였다. 이렇게 결정된 값을 Table 1 에 나타내었으며 각 온도와 성형 조건에서의 치밀화와 변형률을 예측하는 데 사용하였다.

##### 4.1 상압 소결

Fig. 1 은 상압 소결한 시편의 성형 시간에 따른 결정립 크기의 실험치와 식 (6)에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 600℃의 경우 결정립 성장이 거의 없었으며 800℃의 경우 큰 결정립 성장이 일어났다. 실선은 식 (6)에 의한 계산치이며 실험치를 잘 예측할 수 있는 지수 n 과 k' 값을 결정하였으며 그 값은 n=4 이고, 각 온도에서의 k' 값은 600, 700 및 800℃의 경우 각각 9747.7,  $1.7742 \times 10^5$  및  $6.5091 \times 10^5 \text{ min}^{-1} \text{ nm}^4$  이었다.

Fig. 2 는 각 성형 온도에서 상압 소결한 시편의 성형 시간에 따른 상대밀도의 실험치와 구성 모델에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 실선은 구성 모델에 의한 계산치이며 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다. 여기서, 구성 모델에 필요한 계수  $C_2$ ,  $C_4$  및 각 온도에서의 유효확산계수를 결정하였다. 또한, 상변이에 의해 확산계수가 증가하는 것을 고려하는 상수  $A_d$  값은 실험치와 계산치의 비교

Table 1 Material data for nanocrystalline titania powder

Material Property	Unit	Value	Ref.
General Properties			14,18,19
Atomic volume, $\Omega$	$\text{m}^3$	$1.56 \times 10^{-29}$	
Surface free energy, $\gamma_s$	$\text{J}/\text{m}^2$	$0.8-0.000167 T$	
Activation volume, $\Delta V$	$\text{m}^3$	$6.77 \times 10^{-30}$	
Effective diffusion coefficient			
at atmospheric pressure, $D_{\text{eff,noph}}$	$\text{m}^3/\text{s}$		
at 600 °C		$1.1 \times 10^{-29}$	
at 650 °C		$1.0 \times 10^{-28}$	
at 700 °C		$3.4 \times 10^{-28}$	
at 800 °C		$1.2 \times 10^{-27}$	
$C_1$		3.0	
$C_2$		1.0	
$C_3$		3.5	
$C_4$		2.3	

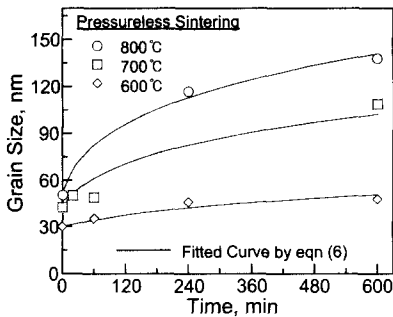


Fig. 1 Comparison between experimental data and calculated results for the average grain size with time for nanocrystalline titania powder compacts during pressureless sintering at 600, 700, and 800 °C

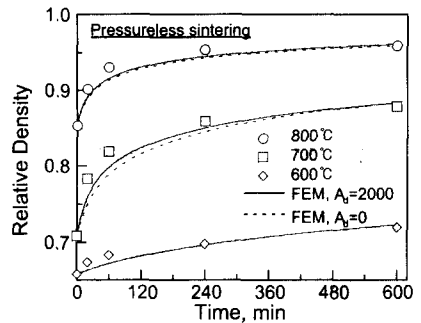


Fig. 2 Comparison between experimental data and finite element results for variations of relative density with time for nanocrystalline titania powder compacts during pressureless sintering at 600, 700, and 800 °C

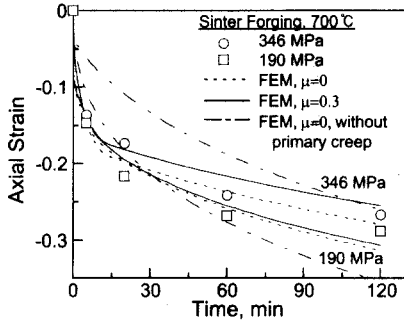
로부터 2000으로 결정되었다. Fig. 2에서 점선은 Table 1에 있는 계수 값과  $A_d=0$  (즉 상변이에 의해 확산계수 증가를 고려하지 않은 경우)을 사용하여 계산한 구성모델의 의한 계산치이다. 이때 700 °C의 경우 유효확산계수 값은 실험치를 가장 잘 예측할 수 있는 값  $D_{\text{eff,noph}}=3.9 \times 10^{-28} \text{ m}^3/\text{s}$ 를 사용하였다. 소결 과정 중 상변이가 거의 없는 600과 800 °C에서는 상변이에 의한 확산계수 증가를 고려하는 것과 고려하지 않는 것은 큰 차이를 보이지 않았으나 상변이가 많이 일어나는 700 °C에서는 상변이에 의한 확산계수 증가를 고려하는 경우가 실험치를 더 잘 예측함을 알 수 있다.

4.2 일축 압축 소결

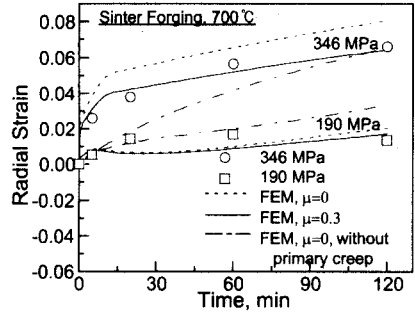
Fig. 3은 700 °C에서 초기 축 방향 응력을 190과 346 MPa로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성

형 시간에 따른 축 방향 변형을 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 일점쇄선은 상수 값  $C_1=5.0, C_2=1.0, C_3=5.0, C_4=4.0$ 과 Table 1에 있는 다른 재료상수 값을 구성모델에 적용하여 마찰이 없다고 가정한 경우의 계산치이다. 일점쇄선의 계산치는 실험치를 초기 소결 시간에서 매우 낮게 예측함을 볼 수 있다.

이러한 차이는 다음과 같은 원인에 기인한다고 생각된다. 크리프 변형은 일차 크리프(primary creep), 정상상태 크리프(steady state creep), 삼차 크리프(tertiary creep)로 나눌 수 있다.<sup>(29)</sup> 일반적으로 분말의 치밀화 모델에서는 정상상태 크리프만을 고려하고 있다. 그러나, 많은 경우에서 일차 크리프는 초기 단계(하중을 가한 직후)에서 주된 기구로 작용할 수 있다. Owen과 Chokshi<sup>(30)</sup>는 알루미늄-지르코니아 복합체의 실험치로부터 변형률이



**Fig. 3** Comparison between experimental data and finite element results for variations of axial strain with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 700°C under initial axial stress of 190 and 346 MPa



**Fig. 4** Comparison between experimental data and finite element results for variations of radial strain with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 700°C under initial axial stress of 190 and 346 MPa

약 0.1 정도까지 일차 크리프 영역임을 확인한 바 있다. 본 연구에서도 일축 압축 소결 시 초기 소결 시간에서 성형 온도나 성형 압력에 관계없이 거의 비슷한 축 방향 변형률을 보임을 확인할 수 있었다. 따라서, 일차 크리프가 초기 소결 시간에서 주된 기구로 작용할 것임을 고려할 수 있다. 모재의 일차 크리프 변형에 대한 이론적 연구는 여러 연구자들에 의해 수행되었지만<sup>(29,31)</sup> 분말 성형체의 소결 시의 일차 크리프에 의한 치밀화에 대한 연구는 현재까지 수행된 바 없다.

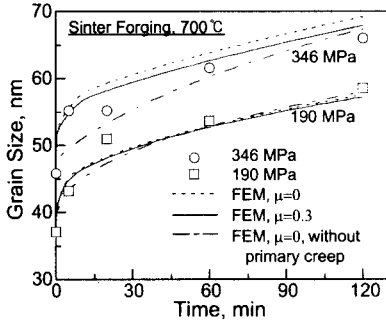
본 논문에서는 일차 크리프에 의한 치밀화와 변형 거동을 고려하기 위해 일차 크리프 영역에서의 확산계수를 증가시키고(정상 상태 영역에서의 확산계수의 3.8 배)  $C_1$  값도 실험치를 잘 예측하는 값으로 변경하였다. 또한 일반적으로 하중이 큰 경우 일차 크리프 구간이 커진다고 알려져 있으므로<sup>(29)</sup> 일차 크리프가 주된 기구로 작용하는 구간을 축 응력이 큰 경우인 700°C에서 346 MPa 과 650°C에서 294 MPa 로 성형한 경우 11 분까지를, 축 응력이 작은 경우인 700°C에서 190 MPa 과 650°C에서 175 MPa 로 성형한 경우 7.5 분까지로 고려하였다. 한편 700°C에서 190 MPa 로 성형한 경우는 초기 상태를 가장 잘 예측할 수 있는 확산계수 및 상수 값이 위와는 다른 방식으로 결정되었다. 따라서 일차 크리프 영역에서는 다음과 같은 확산계수 및 상수 값을 사용하였다.

- 700°C, 346 MPa:  $\mathcal{D}_{\text{eff,noph}} = 1.3 \times 10^{-27} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $C_1=6.0$
- 700°C, 190 MPa:  $\mathcal{D}_{\text{eff,noph}} = 6.0 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $C_1=4.5$
- 650°C, 294 MPa:  $\mathcal{D}_{\text{eff,noph}} = 3.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $C_1=6.0$
- 650°C, 175 MPa:  $\mathcal{D}_{\text{eff,noph}} = 3.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $C_1=6.0$

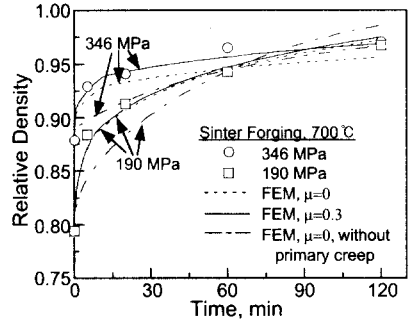
Fig. 3 에서 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려하고 앞서 설명한 바와 같이 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 작은 변형률을 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다.

Fig. 4 는 700°C에서 초기 축 방향 응력을 190 과 346 MPa 로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 반경 방향 변형률 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 반경 방향 변형률의 계산치는 실험치와 마찬가지로 시편의 높이에 따른 반경 방향 변형률의 평균값을 사용하였다. Fig. 4 에서 일점쇄선은 상수 값  $C_1=5.0$ ,  $C_2=1.0$ ,  $C_3=5.0$ ,  $C_4=4.0$  과 Table 1 에 있는 다른 재료상수 값을 구성모델에 적용하여 마찰이 없다고 가정한 경우의 계산치이다. 축 방향 변형률에서와 마찬가지로 일차 크리프를 고려하지 않은 결과는 실험치를 잘 예측할 수 없었다. 또한, 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려하고 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 작은 변형률을 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다.

Fig. 5 는 700°C에서 초기 축 방향 응력을 190 과 346 MPa 로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 평균 결정립 크기 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 여기서 식 (7)과 (8)에 필요한 상수 값은 700°C에서 초기 축 방향 응력을



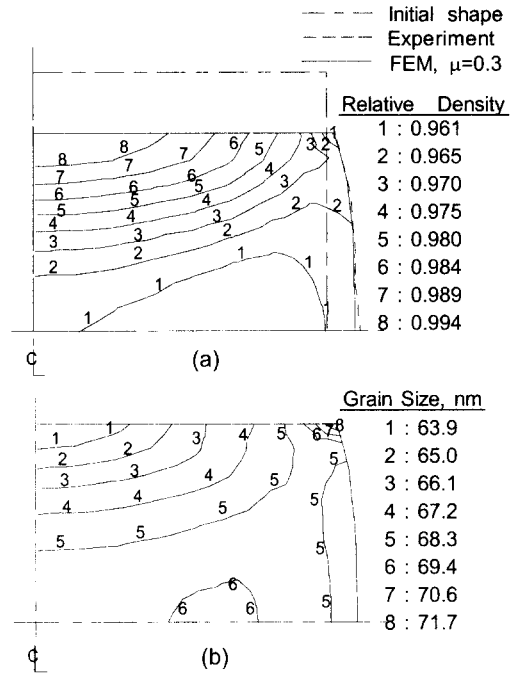
**Fig. 5** Comparison between experimental data and finite element results for variations of the average grain size with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 700°C under initial axial stress of 190 and 346 MPa



**Fig. 6** Comparison between experimental data and finite element results for variations of relative density with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 700°C under initial axial stress of 190 and 346 MPa

346 MPa 로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 평균 결정립 크기 실험치를 계산치가 잘 예측할 수 있는 값으로 결정되었으며 그 값들은  $\alpha=3.0$ ,  $A_g=1.0 \text{ Pa}^{-0.1}$ ,  $q=0.1$  이다. Fig. 5 에서 일점쇄선은 상수 값  $C_1=5.0$ ,  $C_2=1.0$ ,  $C_3=5.0$ ,  $C_4=4.0$  과 Table 1 에 있는 다른 재료상수 값을 구성모델에 적용하여 마찰이 없다고 가정한 경우의 계산치이다. 일차 크리프를 고려하지 않은 결과는 실험치를 잘 예측할 수 없었다. 또한, 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려하고 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 작은 결정립 크기를 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다.

Fig. 6 은 700°C에서 초기 축 방향 응력을 190 과 346 MPa 로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 상대밀도 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 일점쇄선은 상수 값  $C_1=5.0$ ,  $C_2=1.0$ ,  $C_3=5.0$ ,  $C_4=4.0$  과 Table 1 에 있는 다른 재료상수 값을 구성모델에 적용하여 마찰이 없다고 가정한 경우의 계산치이다. 일차 크리프를 고려하지 않은 결과는 초기 소결 시간에서의 급격한 치밀화를 잘 예측할 수 없었다. 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려하고 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 높은 상대밀도를 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다. Fig. 3, 4 와 6 에서 가압력일 클수록(즉 반경 방향

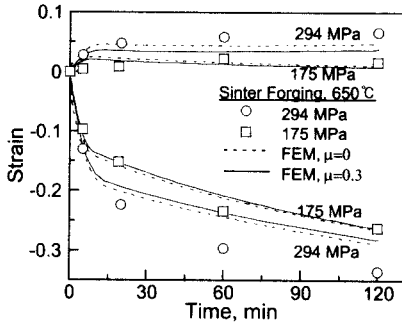


**Fig. 7** Finite element results with friction coefficient  $\mu=0.3$  for (a) relative density and (b) grain size distribution in nanocrystalline titania powder compact after 120 min under sinter forging with initial axial stress of 346 MPa at 700°C

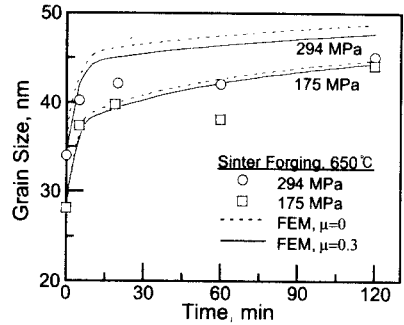
으로의 변형이 클수록) 마찰의 효과가 크게 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 7(a)와 (b)는 각각 700°C에서 초기 축 방향 응력을 346 MPa 로 일축 압축 성형 시 성형 시간 120 분 후의 티타니아 시편 내부의 상대밀도와 결정립 크기 분포에 대한 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석 결과이다. Fig. 7(a)에서 일점쇄선





**Fig. 8** Comparison between experimental data and finite element results for variations of axial and radial strain with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 650°C under initial axial stress of 175 and 294 MPa



**Fig. 9** Comparison between experimental data and finite element results for variations of the average grain size with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 650°C under initial axial stress of 175 and 294 MPa

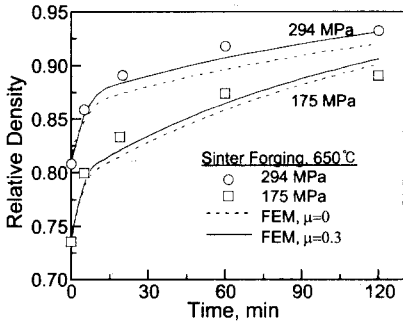
과 접선은 각각 시편의 초기 형상과 실험 후의 형상의 실험치이다. 시편은 압반과의 마찰로 인해 가운데 부분에서 배불림 현상이 발생하고 있으며 유한요소해석은 시편의 형상 변화 실험치를 잘 예측하고 있다. 상대밀도는 편치와 닿는 안쪽 부분에서 높고, 배불림 현상에 의해 시편의 바깥 부분은 낮다. 또한 편치와 닿는 바깥 모서리 부분에서 상대밀도가 낮다. Fig. 7(b)에서 결정립 크기는 편치와 닿는 안쪽 부분에서 작고, 편치와 닿는 바깥 모서리 부분에서 크다. 한편 일반적 마이크론 크기의 세라믹 분말의 일축 압축 실험에 대한 해석치와 실험치는 편치와 닿는 바깥 모서리 부분에서 높은 상대밀도와 큰 결정립을 갖는다는 결과<sup>(20,21)</sup>를 참조해 보면 Fig. 7(a)와 (b)의 이론적 해석 결과는 결정립 분포의 경우 같은 경향을 보이고, 상대밀도 분포에 있어서는 약간의 경향 차이를 보임을 알 수 있다. 즉 나노 세라믹 분말의 경우 편치와 닿는 바깥 모서리 부분에서 낮은 상대밀도를 갖는다. 이와 같은 차이는 다음과 같이 설명될 수 있다.

Fig. 7(b)와 식 (4)와 (5)로부터 결정립 크기가 작은 부위인 편치와 닿는 시편의 안쪽 부분에서 소결 포텐셜이 크고, 결정립 크기가 큰 부위인 편치와 닿는 바깥 모서리 부분에서 소결 포텐셜이 작을 것임을 예상할 수 있다. 따라서, 편치와 닿는 바깥 모서리 부분에서는 비록 정수응력 성분이 크지만<sup>(32)</sup> 결정립 크기가 매우 크고, 소결 포텐셜이 작기 때문에 치밀화가 잘 일어나지 않을 것임을 예상할 수 있다. 반면, 편치와 닿는 안쪽 부분에서는 정수응력 성분도 주위에 비해 클 뿐만 아니라,<sup>(32)</sup> 결정립 크기가 작고 소결 포텐셜이 크므로 큰 치밀화가 예측된다.

Fig. 8 은 650°C에서 초기 축 방향 응력을 175와 294 MPa로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 축 방향과 반경 방향 변형률의 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$ 을 고려하고 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$ 을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 작은 변형률을 예측하고 있다. 축 방향 변형률의 경우 실선에 의한 계산치는 175 MPa의 초기 축 응력 실험치는 비교적 잘 예측하고 있으나 294 MPa의 실험치는 낮게 예측하고 있다. 반면 반경 방향 변형률의 경우 계산치는 실험치를 전체적으로 낮게 예측하고 있다.

Fig. 9는 650°C에서 초기 축 방향 응력을 175와 294 MPa로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 평균 결정립 크기의 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$ 을 고려하고 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$ 을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 작은 결정립 크기를 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 175 MPa의 초기 축 응력 실험치는 비교적 잘 예측하고 있으나 294 MPa의 실험치는 높게 예측하고 있다.

Fig. 10은 650°C에서 초기 축 방향 응력을 175와 294 MPa로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 상대밀도의 실험치와 계산치의 비교를 나타낸다. 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$ 을 고려하고 일차 크리프의 영향을 고려한 유한요소해석의 결과



**Fig. 10** Comparison between experimental data and finite element results for variations of relative density with time for nanocrystalline titania powder compacts during sinter forging at 650°C under initial axial stress of 175 and 294 MPa

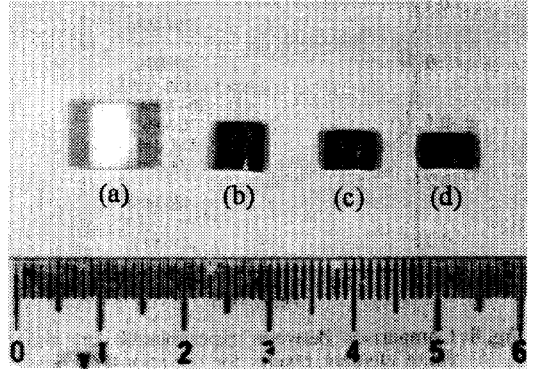
이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 높은 상대밀도를 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다.

Fig. 11 은 650°C에서 초기 축 방향 응력을 294 MPa 로 일축 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 형상을 보여주는 사진이다. 시편은 압반과의 마찰로 인해 가운데 부분에서 배불림 현상이 발생하고 있음을 볼 수 있다.

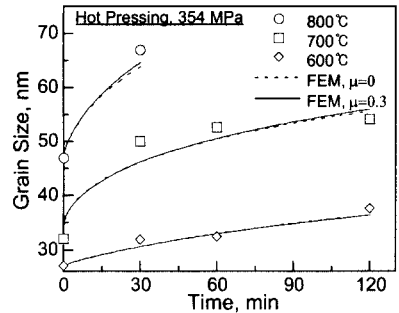
**4.3 금형 압축 소결**

Fig. 12 는 축 응력 354 MPa 의 압력으로 금형 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 결정립 크기의 실험치와 유한요소해석에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 600°C 의 경우 결정립 성장이 크지 않았으나 800°C 의 경우 큰 결정립 성장을 보였다. 700°C 의 경우 초기에 급격한 결정립 성장을 보였다. 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우 ( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과보다 작은 상대밀도를 예측하고 있다. 실선에 의한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있다. 여기서 금형 압축 성형의 경우 500°C에서 미리 가압을 하고 실험 온도까지 승온하였다. 따라서 일차 크리프의 영향을 무시할 수 있으므로 일축 압축 소결에서와 같은 일차 크리프의 영향은 고려하지 않았다.

Fig. 13 은 축 응력 354 MPa 의 압력으로 금형 압축 성형한 티타니아 시편의 성형 시간에 따른 상대밀도의 실험치와 구성 모델을 이용한 유한요소해석의 결과와의 비교를 나타낸다. 점선과 실선은 각각 마찰이 없는 경우( $\mu = 0$ )와 마찰계수  $\mu = 0.3$



**Fig. 11** Photographs of (a) initial compact, powder compacts after (b) 0 min, (c) 20 min, and (d) 120 min during sinter forging at 650°C under initial axial stress of 294 MPa



**Fig. 12** Comparison between experimental data and finite element results for variations of the average grain size with time for nanocrystalline titania powder compacts during hot pressing under 354 MPa at 600, 700, and 800°C

을 고려한 유한요소해석의 결과이다. 600°C와 700°C 의 경우 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과는 실험치를 비교적 잘 예측하고 있으며 마찰을 고려하지 않은 유한요소해석의 결과는 실험치보다 높게 예측하고 있다. 800°C 의 경우는 마찰을 고려하지 않은 경우와 마찰계수  $\mu = 0.3$  을 고려한 유한요소해석의 결과가 모두 실험치보다 높게 예측하고 있다.

**4.4 여러 소결 조건에서의 상대밀도에 따른 결정립 크기 및 rutile 상의 무게분율**

Fig. 14 는 상압 소결, 일축 압축 소결 및 금형 압축 소결한 티타니아 시편의 상대밀도에 따른 결정립 크기를 나타낸다. 같은 상대밀도를 갖는 시편을 비교했을 때 일축 압축 소결과 금형 압축 소결에 의한 시편이 상압 소결에 의한 시편보다 작은 결정립 크기를 갖는다. 따라서 가압을 함으로써 작은 결정립 크기를 가지면서 큰 상대밀도를

Table 2 Material data for nanocrystalline zirconia powder

Material Property	Unit	Value	Ref.
Atomic volume, $\Omega$	$\text{m}^3$	$1.12 \times 10^{-29}$	16
Surface free energy, $\gamma_s$	$\text{J}/\text{m}^2$	0.59	
Effective diffusivity, $D_{\text{eff}}$	$\text{m}^2/\text{s}$	$\delta D_{\text{gb}}/G$	
Grain boundary diffusivity, $\delta D_{\text{gb}}$	$\text{m}^3/\text{s}$	$\delta D_{\text{o,gb}} \exp(-Q_{\text{gb}}/RT)$	
$\delta D_{\text{o,gb}}$	$\text{m}^3/\text{s}$	$2.9 \times 10^{-7}$	
$Q_{\text{gb}}$	$\text{kJ}/\text{mol}$	506	
$C_1$		1.5	
$C_2$		0.7	
$C_3$		1.5	
$C_4$		0.5	

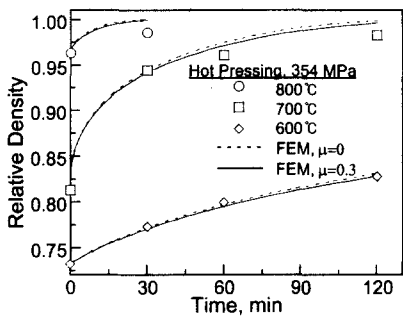


Fig. 13 Comparison between experimental data and finite element results for variations of relative density with time for nanocrystalline titania powder compacts during hot pressing under 354 MPa at 600, 700, and 800 °C

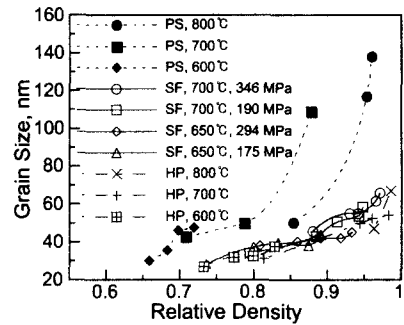


Fig. 14 Variations of the average grain size with relative density for nanocrystalline titania powder compacts during pressureless sintering, sinter forging and hot pressing

가지는 시편을 성형할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 가압 소결은 나노 세라믹 분말의 소결 시 결정립 성장을 억제하는 방법(6-8) 중 한 방법이다.

상압 소결과 금형 압축 소결시의 상변이에 대한 연구는 본 연구자들의 이전 논문(18,19)에 자세히 나타나 있다. 또한 일축 압축 소결시의 상변이에 대한 연구는 다른 문헌(32)에 자세히 나타나 있다. 상압 소결과 금형 압축 소결의 경우 600 와 800 °C 에서는 소결 중에 상변이가 크지 않았으나 700 °C 의 경우 소결 중 많은 상변이가 있었다. 한편 각 성형 조건에서 소결시의 상변이 실험치는 식 (9) 를 이용하여 잘 표현할 수 있었다. 상압 소결과 금형 압축 소결의 경우 각각 같은 지수  $n_1$  값으로 600, 700 와 800 °C 실험치를 표현할 수 있었지만 일축 압축 소결의 경우 온도와 초기 축 응력에 따라  $n_1$  값이 다르게 결정되었다. 성형 온도가 증가 하고 성형 압력이 클수록  $n_1$  값이 감소하고  $m_1$  값 이 증가함을 볼 수 있었다.(32)

한편 rutile 상은 같은 상대밀도를 갖는 시편을

비교했을 때 일축 압축 소결과 금형 압축 소결에 의한 시편이 상압 소결에 의한 시편보다 적은 양 을 가짐을 확인할 수 있었다.(32)

4.5 다른 나노 세라믹 분말의 고온 성형 해석

본 논문에서 제안된 구성모델이 다른 나노 세라믹 분말에도 적용 가능한 지 확인하기 위하여 Hague 와 Mayo(15,16)의 나노 지르코니아 분말의 상압 소결과 일축 압축 소결 실험치에 본 논문에서 제안된 구성 모델을 적용하여 치밀화를 예측하였다.

나노 지르코니아 분말의 재료상수와 유효확산계 수는 Hague 와 Mayo(16)가 사용한 값을 사용하였으며 구성 모델에 필요한 계수 값들  $C_2$ ,  $C_4$ 와  $C_1$ ,  $C_3$  는 각각 1100 °C에서 상압 소결과 일축 압축 소결 시 구성 모델에 의한 계산치가 치밀화 실험치를 잘 예측하는 값으로 결정하였다. 결정립 성장 속도식은 Hague 와 Mayo(16)의 결과를 이용하였다. 나노 지르코니아 분말의 고온 치밀화 해석을 위해 사용한 재료상수 및 계수 값들을 Table 2 에 나타 내었다.

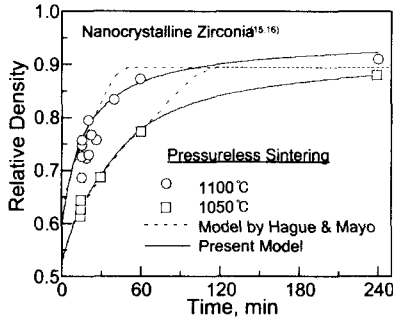


Fig. 15 Comparison between experimental data and calculation results for the variation of relative density with time for nanocrystalline zirconia powder during pressureless sintering at 1050 and 1100 °C

Fig. 15 는 1050 와 1100 °C에서 나노 지르코니아 분말을 상압 소결시 성형 시간에 따른 상대밀도의 실험치<sup>(15,16)</sup>와 구성 모델에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 점선과 실선은 각각 Hague 와 Mayo<sup>(16)</sup>의 모델과 본 논문에서 제안된 구성 모델에 의한 계산치이다. 실선에 의한 계산치가 실험치를 점선에 의한 계산치보다 더 잘 예측함을 볼 수 있다.

Fig. 16 은 1100 °C에서 나노 지르코니아 분말을 초당 0.05 kN 의 하중 속도로 13 kN 까지 가압한 후 하중을 일정하게 유지하는 일축 압축 소결시 소결 시간에 따른 상대밀도의 실험치<sup>(15,16)</sup>와 구성 모델에 의한 계산치의 비교를 나타낸다. 점선은 Hague 와 Mayo<sup>(16)</sup>의 모델에 의한 계산치이다. 또한 일점쇄선과 실선은 각각 제안된 구성모델에 의한 계산치로서 일차 크리프의 영향을 고려하지 않은 것과 고려한 결과이다. Hague 와 Mayo<sup>(16)</sup>의 모델에 의한 계산치와 일차 크리프의 영향을 고려하지 않은 본 논문에서 제안된 구성 모델에 의한 계산치는 모두 초기 소결 시간에서 실험치를 낮게 예측함을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 일축 압축 소결의 경우 하중을 가한 직후에 일차 크리프의 영향이 크므로 이를 무시할 수 없음을 보여주는 결과이다. 한편 실선의 일차 크리프의 영향을 고려한 계산치는 실험치를 비교적 잘 예측함을 볼 수 있다. 여기서도 일차 크리프의 영향을 고려하기 위하여 정상상태의 유효확산계수의 3.8 배를 하여 일차 크리프 영역에 대한 해석을 수행하였다. Fig. 15 와 16 에서 볼 수 있듯이 본 논문에서 제안된 구성 모델을 나노 지르코니아 분말의 고온 치밀화의 해석에도 잘 적용할 수 있음이 확인되었다.

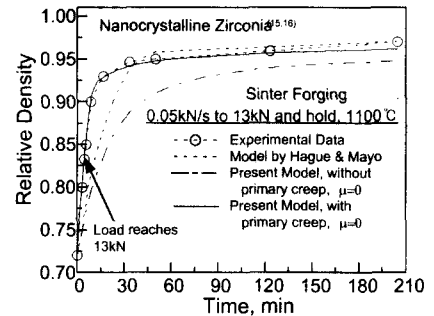


Fig. 16 Comparison between experimental data and calculation results for the variation of relative density with time for nanocrystalline zirconia powder during sinter forging under constant-loading-rate-and-hold (0.05kN/s to 13 kN) at 1100 °C

## 5. 결론

본 논문에서는 나노 티타니아 분말의 상압 소결, 일축 압축 소결 및 급형 압축 소결의 실험을 수행하여 상변이, 결정립 크기 및 상대밀도에 대한 실험치를 구하였다. 일반적 하중하에서 나노 세라믹 분말의 고온 치밀화 거동을 예측할 수 있는 구성 모델과 상변이가 있을 때 결정립 성장을 예측할 수 있는 결정립 성장 모델을 제안하고 유한요소해석을 수행하여 실험치와 비교 검토하였다. 또한, 문헌상에 있는 나노 지르코니아 분말의 상압 소결과 일축 압축 소결의 실험치를 제안된 구성 모델을 사용하여 예측하는 연구를 수행하여 다음의 연구 결과를 얻었다.

(1) 제안된 구성 모델을 적용한 유한요소해석은 나노 세라믹 분말의 상압 소결, 일축 압축 소결 및 급형 압축 소결시의 치밀화와 변형률을 비교적 잘 예측하였다.

(2) 상변이가 있을 때 가압력이 결정립 성장에 미치는 영향을 고려한 결정립 성장 속도식을 제안하였으며 제안된 식에 의한 계산치는 나노 티타니아 분말의 상압 소결, 일축 압축 소결 및 급형 압축 소결시의 결정립 성장을 비교적 잘 예측하였다.

(3) 같은 상대밀도를 갖는 나노 티타니아 분말 성형체를 비교할 때 일축 압축 소결과 급형 압축 소결에 의한 경우가 상압 소결에 비해 적은 rutile 상을 가지며 결정립 크기도 작았다.

(4) 제안된 구성 모델은 문헌상의 나노 지르코니아 분말의 상압 소결과 일축 압축 소결의 치밀화도 잘 예측하였다.

## 참고문헌

- (1) Mayo, M.J., 1996, "Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles," *Int. Mater. Rev.*, Vol. 41, No. 3, pp. 85~115.
- (2) Rittner, M.N. and Abraham, T., 1997, "The Nanostructured Materials Industry," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 76, No. 6, pp. 51~53.
- (3) Suryanarayana, C., 1995, "Nanocrystalline Materials," *Int. Mater. Rev.*, Vol. 40, No. 2, pp. 41~64.
- (4) Verweij, H., 1998, "Nanocrystalline and Nanoporous Ceramics," *Adv. Mater.*, Vol. 10, No. 17, pp. 1483~1486.
- (5) Gell, M., 1995, "Application Opportunities for Nanostructured Materials and Coating," *Mat. Sci. and Engng. A204*, pp. 246~251.
- (6) Nordahl, S.C. and Messing, G.L., 1996, "Transformation and Densification of Nanocrystalline  $\theta$ -Alumina during Sinter Forging," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 12, pp. 3149~3154.
- (7) Nair, P.K., Mizukami, F., Nair, J., Salou, M., Oosawa, Y., Izutsu, H., Maeda, K., and Okubo, T., 1998, "Pore-Structure Stability of Nanostructured Rutile Titania Containing A "Structure-Directing Second-Phase Stabilizer," *Mat. Res. Bull.*, Vol. 33, No. 10, pp. 1495~1502.
- (8) Mishra, R.S., Leshner, C.E. and Mukherjee, A.K., 1996, "High-Pressure Sintering of Nanocrystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 11, pp. 2989~2992.
- (9) Averback, R.S., Hofler, H.J., Hahn, H. and Logas, J.C., 1992, "Sintering and Grain Growth in Nanocrystalline Ceramics," *Nanostructured Mat.*, Vol. 1, pp. 173~178.
- (10) Shi, J.L., 1999, "Relation between Coarsening and Densification in Solid-state Sintering of Ceramics: Model Analysis," *J. Mat. Res.*, Vol. 14, No. 4, pp. 1378~1388.
- (11) Chen, P.-L. and Chen, I.-W., 1996, "Sintering of Fine Oxide Powders: II, Sintering Mechanisms," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 12, pp. 3129~3141.
- (12) Casagrande, A. and Sofronis, P., 1997, "Numerical Observations of Scaling Laws in the Consolidation of Powder Compacts," *Acta Mater.*, Vol. 45, No. 11, pp. 4835~4845.
- (13) Liao, S.-C., Pae, K.D. and Mayo, W.E., 1997, "Retention of Nanoscale Grain Size in Bulk Sintered Materials via a Pressure-Induced Phase Transformation," *Nanostructured Mat.*, Vol. 8, No. 6, pp. 645~656.
- (14) Liao, S.-C., Mayo, W.E. and Pae, K.D., 1997, "Theory of High Pressure/Low Temperature Sintering of Bulk Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ ," *Acta Mater.*, Vol. 45, No. 10, pp. 4027~4040.
- (15) Hague, D.C. and Mayo, M.J., 1997, "Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia: I, Experimental," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, No. 11, pp. 149~156.
- (16) Hague, D.C. and Mayo, M.J., 1999, "Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia: II, Simulation," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 3, pp. 545~555.
- (17) Suryanarayanan Iyer, R. and Sastry, S.M.L., 1999, "Consolidation of Nanoparticles-Development of a Micromechanistic Model," *Acta Mater.*, Vol. 47, No. 10, pp. 3079~3098.
- (18) Kim, H.G. and Kim, K.T., 1999, "Densification Behavior of Nanocrystalline Titania Powder Compact under High Temperature," *Acta Mater.*, Vol. 47, No. 13, pp. 3561~3570.
- (19) 김홍기, 김기태, 1999, "n-TiO<sub>2</sub> 분말성형체의 고온 치밀화 거동," 대한기계학회 논문집(A), 제 23 권, 제 10 호, pp. 1797~1807.
- (20) 권영삼, 김기태, 1995, "세라믹 분말의 고온 치밀화 성형(1)-구성 모델과 실험," 대한기계학회 논문집(A), 제 19 권, 제 10 호, pp. 2555~2566.
- (21) 김홍기, 김기태, 1997, "지르코니아 분말 성형체의 고온 치밀화 거동과 결정립 성장," 대한기계학회 논문집(A), 제 21 권, 제 8 호, pp. 1175~1187.
- (22) McMeeking, R.M. and Kuhn, L.T., 1992, "A Diffusional Creep Law for Powder Compacts," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, No. 5, pp. 961~969.
- (23) Ashby, M. F., 1990, Background Reading, HIP 6.0, Univ. of Cambridge, pp. 1~58.
- (24) Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlmann, D.R., 1976, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, p. 425.
- (25) Kumar, K.P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., Okubo, T., Nagamoto, H., and Morooka, S., 1992, "Densification of Nanostructured Titania Assisted by Phase Transformation," *Nature*, Vol. 358, No. 2, pp. 48~51.
- (26) Cocks, A.C.F., 1994, "The Structure of Constitutive Laws for the Sintering of Fine Grained Materials," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 42, No. 7, pp. 2191~2210.
- (27) 권영삼, 김기태, 1994, "알루미나 분말 성형체의 고온 치밀화 성형 공정을 위한 유한요소해석," 한국요업학회지, 제 31 권, 제 4 호, pp. 347~358.
- (28) ABAQUS User's Manual, Hibbitt, Karlsson and Sorensen, 1999.
- (29) Poirier, J.P., 1985, Creep of Crystals: High-Temperature Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1~37.
- (30) Owen, D.M. and Chokshi, A.H., 1994, "The Constant Stress Tensile Creep Behaviour of a Superplastic Zirconia-Alumina Composite," *J. Mat. Sci.*, Vol. 29, pp. 5467~5474.
- (31) Lagneborg, R., 1978, "Creep Deformation Mechanisms," in Creep of Engineering Materials and Structures edited by Bernasconi, G. and Piatti, G., Applied Science Publishers, London, p. 7.
- (32) Kim, H.G., 2000, The Analysis on Densification Behavior and Grain Growth of Nanocrystalline Ceramic Powder under High Temperature, Ph. D Thesis, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea.