

기계적합금화법으로 제조된 TiNi 분말의 방전플라즈마 소결에 관한 연구

김윤호 · 강지훈 · 김지순 · 안인섭* · 권영순

재료금속공학부

*경상대학교 금속재료공학과

<요 약>

기계적합금화법(MA)에 의해 제조된 TiNi 분말을 사용하여 방전플라즈마 소결법(SPS)으로 소결체를 제조하고 치밀화 거동을 조사하기 위하여 미세조직의 관찰 및 상분석을 행하였다. SPS법으로 소결체를 제조한 결과, 통상적인 소결법으로 소결체를 제조하였을 때보다, 낮은 온도와 짧은 시간의 유지시간에서 이론 밀도의 99% 가까운 소결체 밀도를 얻을 수 있었고, 소결체의 상은 B2구조의 cubic과 2차상으로 Ti_2Ni 가 존재함을 확인하였다.

Spark-Plasma Sintering of TiNi Powder Produced by Mechanical Alloying

Yun-Ho Kim, Ji-Hoon Kang, Ji-Soon Kim, In-Shup Ahn*,
Young-Soon Kwon

School of Materials and Metallurgical Engineering, Univ. of Ulsan

*Dept. of Metallurgical and Materials Eng., Gyeongsang Nat. Univ.

<Abstract>

Mechanically-alloyed TiNi powders were densified by Spark-Plasma Sintering(SPS) method. The densification behavior was investigated through the microstructural observation, the phase analysis and the measurement of change in density, linear shrinkage and densification rate as a function of temperature.

Sintered body with close to 99% relative density was obtained at lower sintering temperature for shorter holding time in comparison to the conventional sintering methods. TiNi with B2 structure was confirmed as the major phase and Ti₂Ni as the second phase.

1. 서론

TiNi 형상기억합금을 제조하기 위해 사용되는 방법은 통상적으로 진공아크용해 또는 진공유도용해와 같은 용해방법이다. 그러나, 이와 같은 용해방법은 전자의 경우 조성의 균일성을 위해 재용해를 반복해야 하며, 후자의 경우 도가니로부터의 오염을 피하기 어려운 단점이 있다.¹⁾ 특히, 용해 과정에서 입자성장이 빠르게 일어나고 입계 편석으로 인한 피로특성 저하가 불가피하다는 문제점도 있다. 이에 반하여 분말야금 공정은 입도 미세화는 물론 기존의 제조공정에 비해 상대적으로 복잡한 형상의 가공과 공정조건에 따라서는 near-net shape 형태의 가공도 가능하다는 장점을 가지고 있으나, 통상적인 소결 방법으로는 TiNi의 고밀도화가 어려운 것으로 알려져 있다.²⁻⁴⁾

최근 새로운 소결 기술인 방전플라즈마 소결법(Spark-Plasma Sintering : SPS)은 저온, 단시간에 높은 밀도의 소결체를 제조할 수 있는 방법으로 그 활용이 크게 기대되고 있다.⁵⁾ 방전플라즈마 소결법은 ON-OFF DC Pulse 통전법을 이용한 가압소결법의 일종으로 고온 압축(HP)법, 열간등압성형(HIP)법, 혹은 상압소결 등과 같은 종래의 소결법과 비교할 때, 소결과정에서 펄스통전에 의한 방전현상과 플라즈마 형성에 의한 입자표면의 청정효과 등에 의해 저온에서도 짧은 시간의 소결로도 치밀화가 가능하여 고융점의 금속간화합물을 비롯한 난소결성 재료와 경사기능재료, 세라믹스 재료 등에 광범위한 적용이 시도되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 본 연구에서는 기계적합금화법(Mechanical Alloying : MA)으로 제조된 TiNi 형상기억합금 분말을 방전플라즈마 소결법으로 소결하여 치밀화 거동과 미세조직, 상분석 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. TiNi 합금분말의 제조

원료분말로 평균 입도 45 μ m, 순도 99.9%인 Ti와 평균입도 5 μ m, 순도 99.9%인 Ni 분말을 사용하여 Ball mill 내에서 100시간동안 기계적 합금화하여 TiNi 합금분말을 제조하였다. 이때 볼:분말 비는 20:1, impeller의 회전속도는 120rpm으로 고정하였다. 분말의 산화방지를 위하여 용기의 내부는 Ar gas분위기에서 기계적 합금화를 실시하였다. 얻어진 분말은 진공분위기에서 850 $^{\circ}$ C, 1시간 동안 열처리하여 XRD를 이용하여 TiNi 형성여부를 확인하였다.

2.2. 방전플라즈마 소결

기계적합금화법으로 제조된 TiNi 분말을 일본 스미토모사의 방전플라즈마 소결 장비인 SPS-515S를 사용하여 진공분위기(3×10^{-3} torr)와 800, 850, 900°C의 소결온도에서 1~5분간 유지하고, 40, 65MPa의 압력으로 소결하여, 소결온도, 유지시간, 소결압력이 소결밀도에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한, 분위기의 영향을 알아보기 위해 Ar gas 분위기에서 850°C, 5min, 65MPa에서 소결을 행하였다. 이때, 가해진 ON/OFF DC Pulse rate는 12/2이었으며, 온도제어와 소결 Die는 각각 CA열전대와 Graphite를 사용하였다. Fig. 1은 방전플라즈마 소결 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

소결 과정에서의 가압 방향의 변위는 Transducer와 data acquisition system을 이용하여 자동으로 PC에 저장시켰으며, 성형체와 소결체의 밀도를 측정된 후 온도에 따른 상대밀도 변화와 치밀화속도 변화를 구하는데 이용하였다. 이때 소결체의 밀도측정을 위하여, Electronic Densimeter를 사용하였다. 얻어진 소결체는 주사전자현미경(SEM), 에너지분산형분광기(EDS), X-선 회절장치(XRD)를 이용하여 미세조직과 상분석을 행하였고, 전자탐침미소분석기(EPMA)를 이용하여 미세조직 내의 Ti와 Ni의 조성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 원료분말의 특성과 소결체의 상분석

Fig. 2는 기계적합금화법(MA)에 의해 제조된 평균 분말 크기 $300\mu\text{m}$ 의 구형 TiNi 분말 응집체(granule)와, 이를 850°C에서 1시간동안 열처리한 뒤 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

Benjamin 등¹¹⁾에 의하면 원료분말은 불 사이에서 소성 변형되어 판상화 단계를 거치게 되고 판상화가 진행된 후에는 두 성분원소들의 압점이 지배적으로 일어나 층상구조의 합금분말이 형성되며, 이후 반복적으로 파괴와 압점이 계속 진행되어 최종적으로는 두 성분의 혼합상태가 매우 균일한 분말이 제조된다고 알려져 있다. 통상 원료분말의 MA시 시간의 변화에 따라 단계별로 합금화가 진행되는 과정을 나타내지만, 본 연구에서는 MA 자체를 연구한 것이 아니기 때문에 원료분말이 구형을 형성하는 최종상태만을 나타내었다.

Fig. 3은 분말 응집체의 단면과 응집체의 외부 및 내부를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 분말 응집체 단면 조직의 내부는 비교적 치밀한 외부의 조직보다 기공이 관찰되는 등의 불균일한 조직을 보이고 있으며, 경도 측정 결과, 외부는 평균적으로 630Hv의 값을 나타내었으나, 내부에는 경도값이 230Hv 이하로 낮은 값을 보이는 부분이 상대적으로 많았으며, 압흔의 형태도 명확히 나타나지 않는 경우도 다수 확인되어 미세조직 상 균일한 기계적합금화가 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 4는 기계적합금화 상태의 분말과 열처리한 분말, 소결 조건을 변화시켜 제조한 소결 시편에 대한 XRD 상분석 결과를 정리하여 나타낸 것으로, 기계적합금화 상태에서는 비정질화(amorphization)에 의해 회절 피크를 관찰할 수 없으나, 850°C에서 1시간 동안 열처리한 경우, Cubic구조의 TiNi B2상과 minor상으로 Ti₂Ni상이 나타났으며, 소결체에 대

해서도 소결온도 증가에 따른 회절 피크의 강도차이는 있으나 다른 상의 존재는 확인되지 않았다.

Table. 1은 본 연구에서 조사된 소결 조건들에서 얻어진 소결체의 밀도를 측정하여 모두 정리한 결과로서, 모든 조건에서 평균 상대밀도는 이론밀도의 99%에 가까운 값을 보였다. Fig. 5는 소결온도 및 압력의 변화에 따른 밀도의 변화를 나타낸 그래프로서, 압력과 온도가 증가함에 따라 상대밀도가 증가함을 알 수 있다.

3.2. 소결거동

소결 과정에서의 치밀화 거동에 미치는 소결온도의 영향을 알아보기 위해 소결 과정에서 압축방향으로의 수축률을 측정하여 상대밀도(relative density) 변화 및 치밀화속도(densification rate) 변화를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이, 시편 별로 초기 성형체 밀도가 다소 차이가 있음에도 온도의 증가에 따라 최종 소결체의 밀도는 같거나 비슷하였으며, 상대밀도 곡선의 기울기 변화로부터 치밀화속도를 plot한 결과(Fig. 6 (b)), 400°C와 700°C 부근에서 각각 치밀화속도가 최대값을 보임을 알 수 있다. 따라서 이 온도 영역에서의 미세조직 상에 차이가 있을 것으로 예상되어, 첫 번째 최대값이 나타나기 직전인 300°C와 직후인 500°C, 두 번째 최대값이 나타나는 700°C까지 승온 시킨 후 곧바로 냉각시켜 얻은 시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 300°C에서는 소결 진행의 전 단계로 목(neck)이 형성되지 않고 분말들이 단순 접촉 상태에 머물러 있음을 알 수 있으며, 500°C에서는 일부 목이 형성되어 파단시 목 부분이 노출된 모습을 관찰할 수 있다. 700°C에서는 완전하게 형성된 목 부위를 중심으로 소성변형이 진행되어 분말입자의 모양이 상당히 왜곡되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 8 (a), (b) 및 (c)는 각각 800, 850, 900°C에서 소결한 소결체의 연마면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과로서, 사진에서 보는 바와 같이 모든 소결체가 유사한 미세조직을 보이고 있으나, 분말 응집체 간의 경계는 소멸되지 않고 잔류하고 있으며, A, B 영역으로 구분되는 분말 응집체 내부와 외부의 미세조직이 서로 다른 것을 알 수 있다. 특히, A영역은 소결이 진행되었음에도 불구하고 Fig. 3에 보였던 원료분말의 단면 미세조직과 차이가 없음을 볼 수 있으며, 이는 각 미세조직 상의 분말 응집체 내외부의 경도 측정 결과로부터도 확인되었다. 즉, 원료분말 응집체의 경도 값은 평균 630Hv 값을 나타내었으나, 소결체 내 분말 응집체 경계부의 경도값은 평균 800Hv 값을보여 약간 증가한데 비해, 분말 응집체 내부는 평균 650Hv 값으로 나타나 원료분말 응집체와 미소한 차이는 있지만 거의 유사한 경도값을 나타내었으며, 경도 값이 230Hv로 매우 낮은 값을 보이는 부분도 확인할 수 있었다. 이것은 내부조직이 균일한 조직이 아니라 불균일하다는 것을 시사하고 있으며, 소결체가 이러한 미세조직을 갖는 원인을 알아보하고자 각 부위의 미세조직을 확대하여 관찰한 결과(Fig. 9(a), (b)), 외부(A 영역)는 치밀한 조직을 하고 있었으나, 내부(B 영역)는 길쭉길쭉한 형태의 가지상의 파단 형태가 보이고, pore가 존재하는 등 치밀하지 못한 조직을 보이고 있어 두 영역이 미세조직적으로 차이를 보이고 있다. 이러한 조직상의 차이는 SPS의 통전 특성 및 MA과정에서 기인한다고 판단되는데, 즉, 전류는 분말의 내부보다는 저항이 상대적으로 작은 분말의 표면을 따라 흐르는 것이 보다 용이하고, 표면부, 특히, 접촉부에서 집중적인 발열이 일어날 뿐 아니라, MA과정에서 유입된 기계적인 변형에너지 등이,

앞서 Fig. 3에서 살펴본 바와 같이, 분말 응집체 표면의 밀도가 더욱 높아 표면은 급속한 치밀화가 일어났으나, 분말의 내부는 원료분말의 MA과정에서 균일한 MA가 진행되지 않았을 뿐만 아니라 조직의 불균일성으로 치밀화가 이루어지지 못했을 것으로 판단된다.

소결 분위기의 영향을 관찰하기 위해 진공분위기와 불활성 분위기인 Ar분위기로 850℃, 65MPa에서 5min동안 소결한 결과, 진공분위기와 Ar 분위기에서 각각 99.16%와 98.90%의 상대밀도를 보여 큰 차이가 없었으며, 미세조직 상의 차이도 크게 나지 않았다(Fig. 10).

3.3. 고찰

Fig. 11은 본 연구에서 조사한 전 소결 조건에서 얻어진 소결 과정의 상대 밀도 변화와 치밀화 속도 변화를 나타낸 그래프이다. 상대 밀도는 각각의 소결 조건에 대하여 40MPa의 압력을 가했을 때 보다 65MPa를 가했을 때가 같은 온도구역에서 약 0.35~0.54%정도 높은 값을 나타내고 온도에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 예외 없이 모든 소결 조건에서 400℃와 700℃부근에서 각각 최대 peak 값을 나타냄을 알 수 있다. 앞서 저온부의 peak는 소결 과정에서의 목의 형성과 관련된 것을 조직학적으로 증명하였으며, 또 다른 원인으로 유추하여 볼 수 있는 것은 원료분말의 상태이다. 즉, 비정질 상으로 존재해 있던 상이 소결의 진행과정에서 결정화되는 과정에서 수축에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각해 볼 수 있다. 일반적으로 순수 금속이 소성변형을 받았을 때, 내부에는 많은 전위나 결함 등이 축적되어 열처리 시 회복, 재결정 그리고 입자성장과 같은 미세구조의 변화가 일어난다. 이 중 회복-재결정 온도는 금속의 녹는점의 0.3~0.6인 것이 일반적이며, 내부의 소성변형에너지가 클수록 더 낮은 온도에서 회복-재결정이 일어난다고 알려져 있다.

Fig. 7의 (b)의 500℃에서 소결된 소결체의 파면에서 관찰되는 바와 같이 치밀화 속도곡선상의 1차 최대값을 보이는 온도 영역에서 목이 형성되었음을 확인하였으며, 일단 이와 같이 목이 형성되면 목 부위에 집중되는 발열과 이로 인한 체확산, 입계확산 등의 물질 이동과 함께 분말 응집체 내외부에 형성되는 열적인 구배(soret effect)와 가해진 전계에 의한 전계 확산 효과에 의해 물질의 이동이 크게 촉진될 것으로 예상된다. 한편, 이 때 함께 고려될 수 있는 것은 압력에 의한 효과인데, 최대 치밀화속도를 보여주는 700℃에서 소결체 내부의 분말 응집체들 간의 경계가 형성되어 가압 방향으로 크게 왜곡되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 크립변형에 의한 기공 폐쇄단계가 진행되고 있음을 보여 주고 있는 것으로, 치밀화속도 곡선상의 2차 최대값이 크립과 연관 있음을 나타내고 있다.

4. 결론

MA 방법으로 제조된 TiNi 분말을 SPS법으로 소결 조건을 달리하여 소결체를 제조하고 소결특성을 평가하기 위해 SEM, XRD, EPMA 분석을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 조사된 소결 조건(800~900℃, 40 또는 65MPa, 5min, 진공 또는 Ar gas 분위기)에서 98.25~99.26%의 소결체를 얻었으며, 900℃-65MPa-5min-진공분위기의 소결 조건에서 최대 99.26%의 소결체를 얻었다.

2) 소결체에 형성된 상은 MA 후 850°C에서 1시간 열처리한 분말에서와 동일하게, Cubic구조의 B2상과 minor Ti₂Ni상으로 확인되었다.

3) 온도에 따른 치밀화속도 곡선의 400°C와 700°C부근에서 높은 값을 나타내었으며, 이는 치밀화 과정에서의 목(neck) 형성과 크립(creep) 변형과 관련이 있는 것으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 지역협력연구센터(기계부품 및 소재특성평가)의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. M. Green, D. M. Grant, and N. R. Kelly: Powder Metallurgy, 40 (1997) 43-47
2. H. C. Yi and J. J. Moore: Scr. Metall., 22 (1988) 1889.
3. H. C. Yi and J. J. Moore: J. Mater. Sci. Lett., 8 (1989) 1183.
4. N. Zhang, P. N. Khosrovabadi, J. H. Lindenhcvius, and B. H. Kolster: Mater. Sci. Eng. A, A150 (1992) 263.
5. 田正雄 : 日本粉体工學會誌, 30 (1993) 790-804
6. 木村 博, 小林信一, 日本金屬學會誌, 58 (1994) 201
7. Y. H. Park, T. Y. Eam: J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, 44 (1997) 530
8. M. Omori, H. Sakai, A. Okubo, M. Kawahara, M. Tokita, and T. Hirai: Preparation and Properties of ZrO₂ (3Y)/Ni FGM, Proc. the 3rd International Symposium on Structural and Functionally Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, (1994) 99-104
9. M. Omori, H. Sakai, A. Okubo, M. Kawahara, M. Tokita, and T. Hirai: Preparation of Functional Gradient Materials by SPS, Symp. Materials Research Society-Japan, (1994)
10. G. A. Weissler: Resistance Sintering with Alumina Dies, Int'l. J. of Powder Metallurgy & Powder Technology, 17 (1981) 107
11. J. S. Benjamin and T. E. Volin: Metallurgical Transactions, 5 (1974) 1929

List of Table

Table 1. Summary of relative density of TiNi specimens sintered under various SPS conditions.

Figure Captions

Fig. 1. Schematic configuration of SPS facility.

Fig. 2. SEM images of (a) as-MAed TiNi and (b) heat-treated powder granules at 850°C for 1 hour.

Fig. 3. SEM images of (a) cross-sectional part, (b) outer part and (c) inner part in as-MAed powder granule.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of as-MAed, heat-treated TiNi powder and sintered bodies.

Fig. 5. Change in relative density with temperature, pressure and atmosphere.

Fig. 6. Change in relative density and densification rate with sintering temperature.

Fig. 7. SEM images of fractured surfaces of TiNi specimens sintered at (a) 300°C,

Fig. 8. SEM images of TiNi specimens sintered at various temperatures.

(A : Ti-54.8258at%±1.90, Ni-45.2642at%±1.96,

B : Ti-54.9897at%±1.05, Ni-45.0103at%±1.05)

Fig. 9. SEM images of (a) outer part and (b) inner part in Fig. 8(c).

Fig. 10. SEM micrographs of TiNi specimens sintered at 850°C for 5min (a) in vacuum and (b) under argon gas atmosphere.

Fig. 11. Change in relative density and densification rate with sintering temperature, pressure and atmosphere.

Table 1. Summary of relative density of TiNi specimens sintered under various SPS conditions.

(Sintering Time : 5 min)

Specimen	Sintering Condition			Density (g/cm ³): (T.D : 6.45)	Relative Density (%)
	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Atmosphere (3 × 10 ⁻³ torr)		
TiNi800L	800	40	Vacuum	6.3369	98.25
TiNi800H	800	65	Vacuum	6.3589	98.59
TiNi850L	850	40	Vacuum	6.3747	98.83
TiNi850H	850	65	Vacuum	6.3961	99.16
TiNi900L	900	40	Vacuum	6.3915	99.09
TiNi900H	900	65	Vacuum	6.4022	99.26
TiNi850H	850	65	Argon Gas	6.3790	98.90

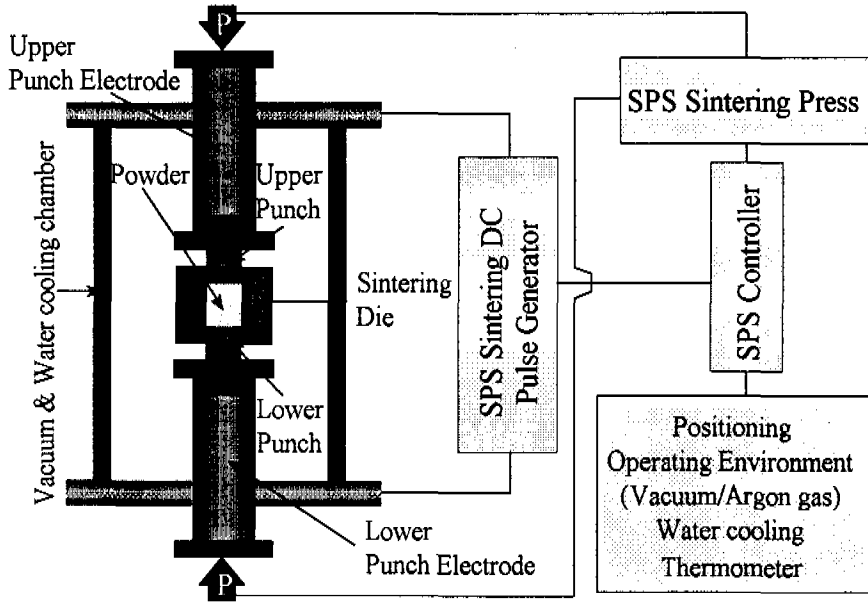


Fig. 1. Schematic configuration of SPS facility.

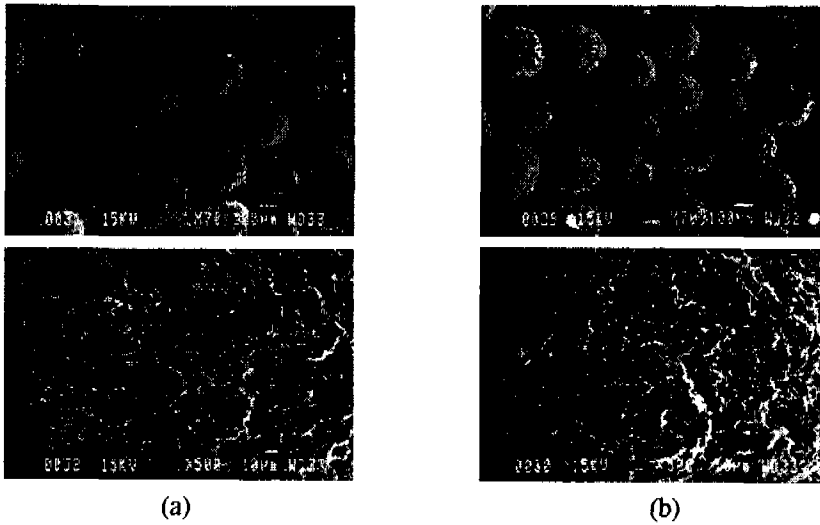


Fig. 2. SEM images of (a) as-MAed TiNi and (b) heat-treated powder granules at 850°C for 1 hour.

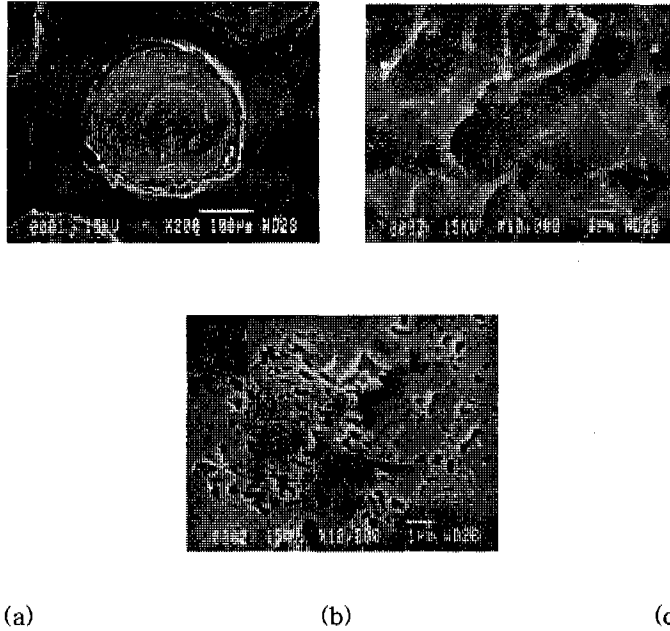


Fig. 3. SEM images of (a) cross-sectional part, (b) outer part and (c) inner part in as-MAed powder granule.

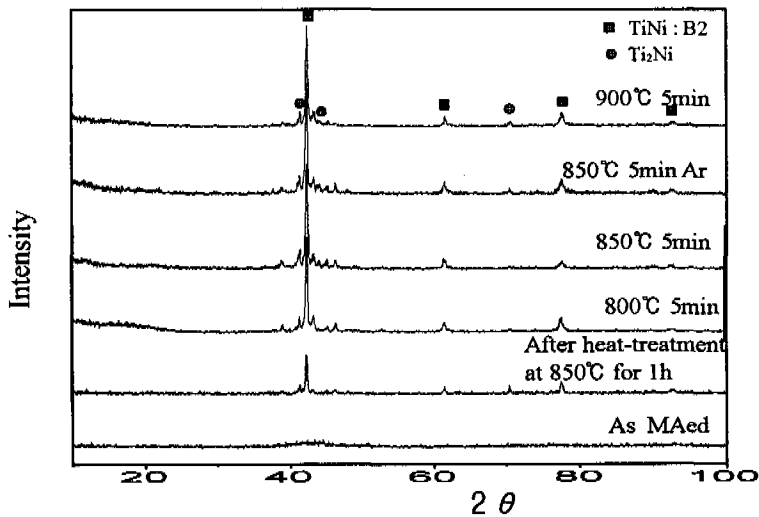


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of as-MAed, heat-treated TiNi powder and sintered bodies.

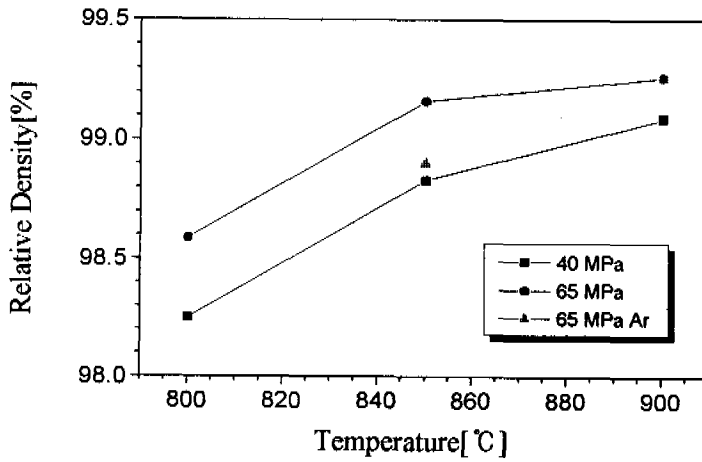


Fig. 5. Change in relative density with temperature, pressure and atmosphere.

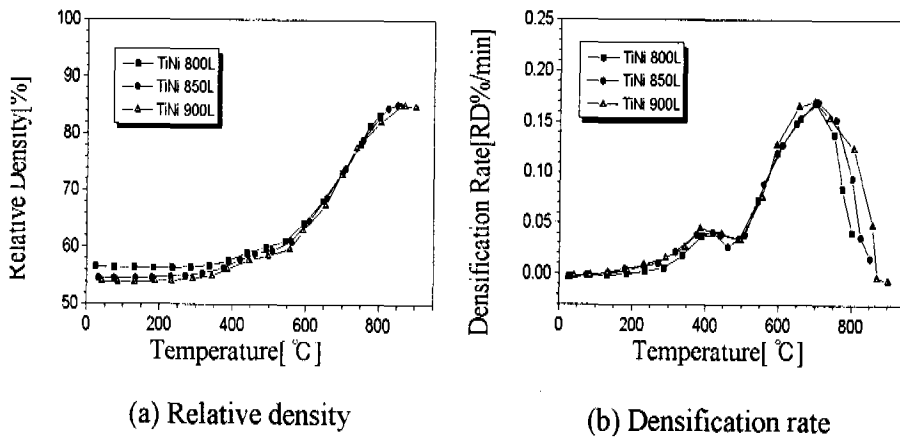


Fig. 6. Change in relative density and densification rate with sintering temperature.

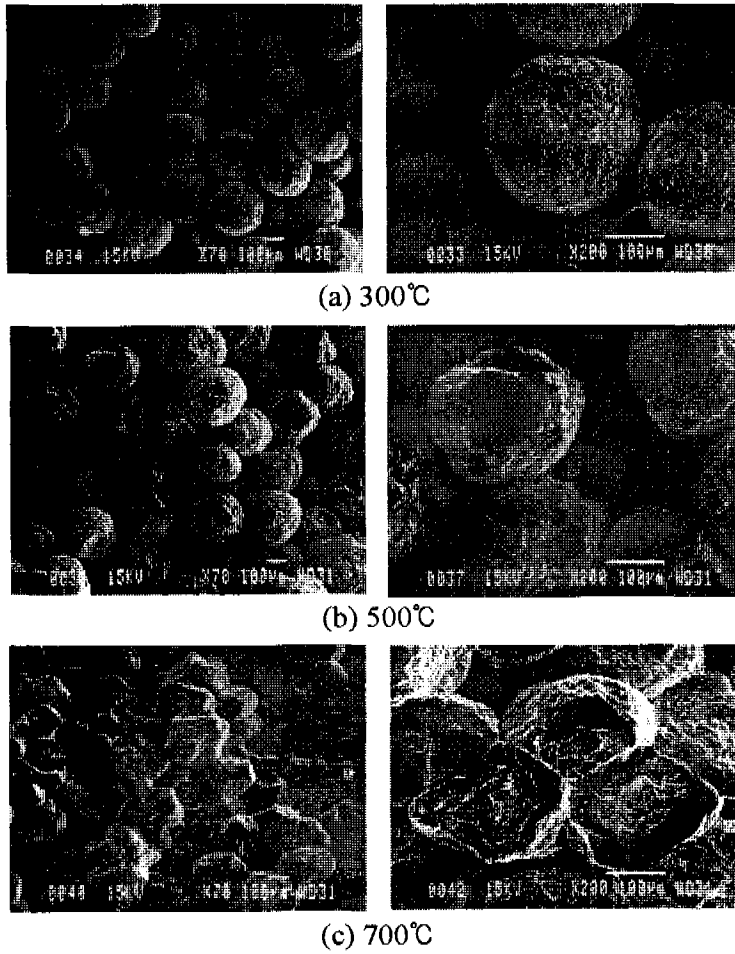
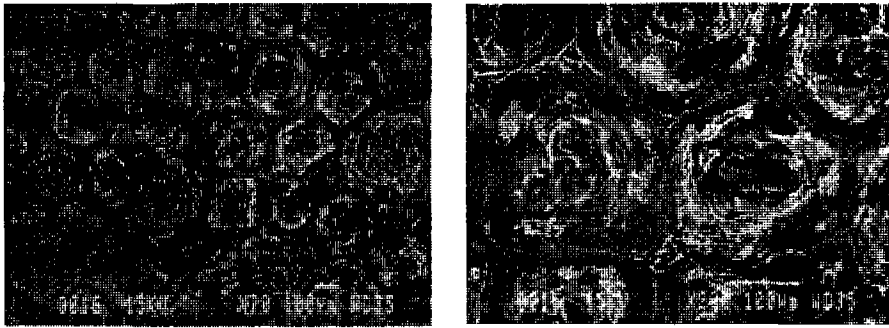
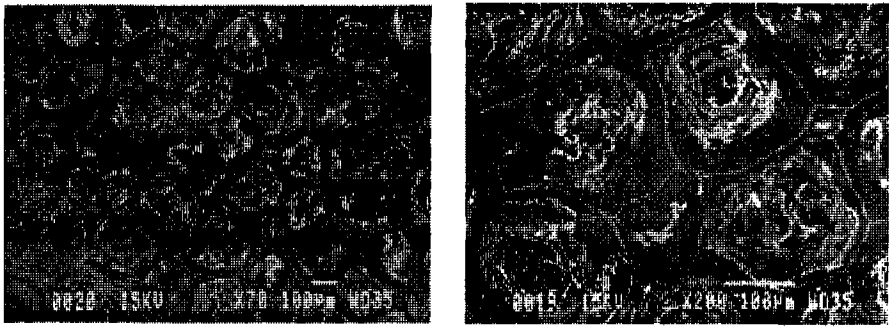


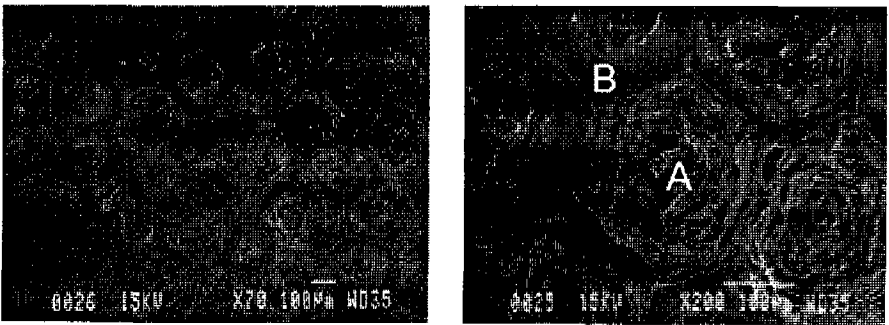
Fig. 7. SEM images of fractured surfaces of TiNi specimens sintered at (a) 300°C (b) 500°C and (c) 700°C in vacuum.



(a) 800°C



(b) 850°C



(c) 900°C

Fig. 8. SEM images of TiNi specimens sintered at various temperatures.

(A : Ti-54.8258at%±1.90, Ni-45.2642at%±1.96,

B : Ti-54.9897at%±1.05, Ni-45.0103at%±1.05)

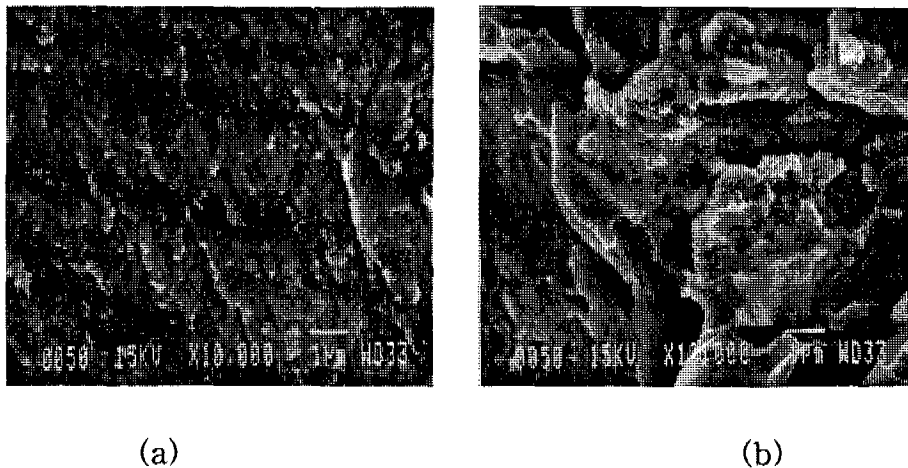


Fig. 9. SEM images of (a) outer part and (b) inner part in Fig. 8(c).

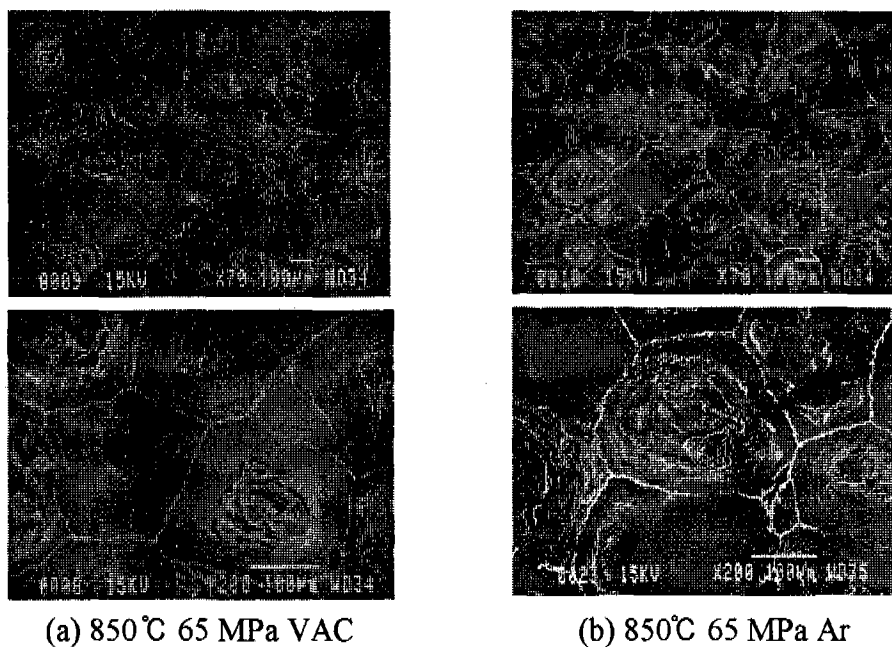


Fig. 10. SEM micrographs of TiNi specimens sintered at 850°C for 5min (a) in vacuum and (b) under argon gas atmosphere.

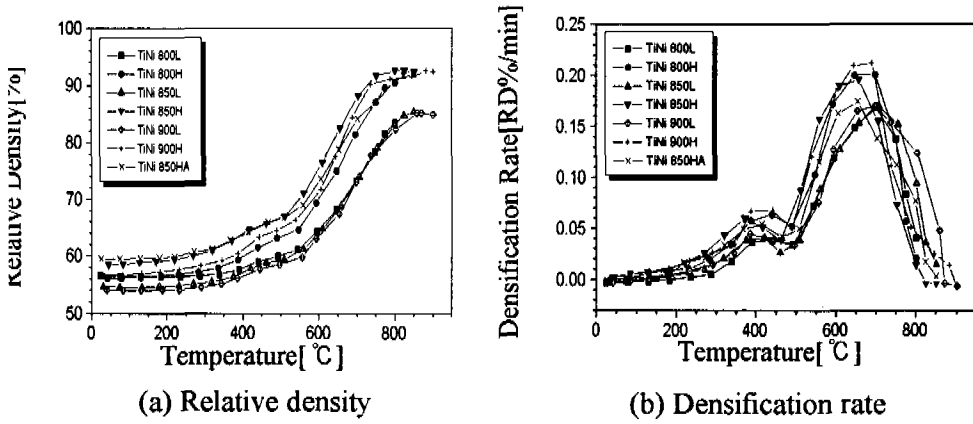


Fig. 11. Change in relative density and densification rate with sintering temperature, pressure and atmosphere.