

다공질 TiNi 형상기억합금의 고온자전합성에 관한 연구*

이승해 · 김지순 · 권영순
재료금속공학부

< 요약 >

고온자전합성법을 이용하여 다공질 TiNi 금속간화합물을 제조하였다. 합성반응에 미치는 원료분말의 특성과 성형체 밀도, 점화온도 등의 영향을 생성물의 미세조직 관찰과 상분석, 기공도 및 기공구조 분석을 통하여 조사하였다.

다양한 원료분말을 사용하여 이들의 조합을 달리하여 준비한 혼합분말에 대한 반응 결과, 반응을 일으키는 최소점화온도는 280~500°C의 넓은 온도 범위로 확인되었으며, Hunter법으로 제조된 Ti 원료분말과 카르보닐 Ni 원료분말을 혼합한 경우에 가장 안정된 반응거동과 양호한 기공구조를 나타내었다. 제조된 반응생성물의 상분석 결과 단상의 TiNi와 제2상으로 Ti_2Ni , $TiNi_3$ 등이 관찰되었으며, 제2상은 점화온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 점화온도의 증가에 따라 기공의 크기도 감소하였으며 그 분포가 균일하여짐을 확인하였다.

A Study on the Self-propagating High-temperature Synthesis of Porous TiNi Shape Memory Alloy

Seung-Hae Lee, Ji-Soon Kim and Young-Soon Kwon
School of Materials and Metallurgical Engineering

<ABSTRACT>

Porous TiNi intermetallic compound was produced by SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis). Effects of starting powder characteristics, green density

* 본 연구는 1998년도 울산대학교 대학학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

and ignition temperature on synthesis reaction were investigated through microstructural observation, phase analysis, porosity and pore structure of reacted specimens.

Minimum ignition temperature for a propagation of thermal wave front ranged from 280 to 500°C which varied according to starting powder characteristics. Mixtures of Ti produced by Hunter process and carbonyl Ni powders showed a stable reaction behavior and a good pore structure. From the results of XRD phase analysis TiNi was confirmed as a major phase. Additionally, Ti_2Ni and $TiNi_3$ phases were also detected as second phases. The amount of the second phases decreased with increasing ignition temperature which resulted also in a decrease of pore size and uniform distribution of pores.

1. 서론.

일반적으로 다공체 제조에는 분말야금을 이용하는 것이 보통이며, 종래에는 발포재와 원료분말을 혼합하여 성형한 후 발포재에 의해 성형체 내부에 기공을 만들어 주거나¹⁾, 원료분말에 용점이 낮고 액상에서의 유동성이 좋은 소재분말을 혼합하여 성형한 후 후속 되는 소성과정 중에 제거하는 방법 등이 사용되고 있다. 그러나, 다공체 재료를 제조하기 위한 기존의 방법들은 공정이 복잡하고 소재의 산화와 불순물의 혼입을 제어하기 어려운 이유로 광범위한 활용이 제한을 받고 있다. 이에 비해 1970년대 초 러시아에서 연구되기 시작하여 최근 신 분말야금 공정기술의 하나로 각광받고 있는 고온자전합성반응(SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis)은 재료의 합성 시 자체반응열을 이용하고 합성과정에서 순도가 높아지는 등 다양한 장점을 지니고 있어 금속간화합물 등의 합성에 적용되고 있는 방법이다.²⁾

TiNi 금속간화합물은 결합의 특성상 그 결합력이 매우 강하고, 소재 면에 형성된 산화물 층이 부식에 대한 저항성을 크게 높여줄 뿐 아니라, 기계적 특성에서 뼈 등의 인체기관과 아주 유사한 초탄성 거동을 보이고 있어 생체공학용 소재로서의 활용이 기대되고 있다. 특히, 손상 또는 파괴된 인체골, 또는 혈관 등의 대체, 복원을 위하여 다공질 형태로 이식되어 사용될 경우, 그 회복기간의 단축과 성공률의 제고에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대되고 있다.³⁾

따라서, 본 논문에서는 최근 생체재료로서의 활용이 크게 기대되고 있는 TiNi계에 고온자전합성법을 적용하여 TiNi 다공체를 제조하고 합성 기구 해석을 위한 기초자료를 얻기 위하여, 원료분말의 입자크기 및 입도 분포, 형상, 성형체 밀도, 점화온도 등의 조건을 변화시켜 고온자전합성 반응 후의 상분석, 미세조직 관찰, 기공도 및 기공구조, 등을 조사하였다.

2. 실험방법.

2.1. 원료분말의 형상관찰, 입도 분석, 혼합 및 성형.

본 실험에 사용된 분말은 제법이 각각 다른 두 종류의 Ti 분말과 세 종류의 Ni 분말로 시 각 분말들의 업체로부터 제공된 분말특성 자료는 표 1에 정리하였다. 본 논문에서는 Ti 분말 중 Kroll 법으로 제조된 분말은 Ti-k, Hunter 법으로 제조된 분말은 Ti-h로 표기하였으며, Ni 분말의 경우, 습식법(Hydrometallurgical process)으로 만들어진 Ni 분말을 각각 Ni-h1 및 h2로, 카르보닐(Carbonyl)법으로 만들어진 Ni 분말을 Ni-c로 표기하였다.

원료분말들의 형상은 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 입도 분석은 Laser Diffraction Particle Size Analyzer를 이용하여 측정하였다.

원료분말인 Ti와 Ni는 원자량 비 50 : 50 비율로 칭량한 후, 글로브 박스 안에서 Ar 분위기를 유지하면서 Packing하고, 불밀을 이용하여 회전수를 90 rpm으로 12시간 동안 전식 혼합하였다. 혼합한 분말은 수분 제거를 위해 10^{-3} torr이상의 진공도가 유지된 vacuum furnace에서 70 ~ 80°C 온도로 12시간 동안 건조하였으며, 석영관에 장입 후 Tapping하여 성형하였다.

2.2. 고온자전합성반응.

수평관상로 내에 반응기와 시편을 장입하여 점화온도를 변화시키면서 고온자전합성반응을 행하였다. TiNi의 단열반응온도는 2000K 이하로 낮은 편이므로, 반응 초기에 안정된 연소파를 유지하기 어려울 것으로 판단되어, 이론적으로 단열반응온도가 3190K로 높은 것으로 알려져 있는 TiB_2 를 TiNi 점화부 표면에 도포 하였다⁴⁻⁵⁾.

고온자전합성반응을 위한 점화 시 승온 속도는 20°C/min으로 하였으며, 불활성분위기를 유지하기 위하여 반응기 한쪽 끝에서 반응기 내부로 Ar 가스를 분당 5(압력 : 5Kgf/cm²)씩 주입하였다. 반응로와 시편의 온도는 K-type 열전대를 이용하여 X-Y Recorder로 기록하였으며, 설정한 온도에 도달하였을 때 W-탈열체를 이용하여 점화하였다. 점화와 동시에 시편의 냉각효과를 높이기 위하여 분당 25l의 Ar 가스를 흘려주었다. 반응이 완료되면, 쫓겨있는 반응기의 한쪽 끝을 봉입한 채로 시편을 수냉 하였으며, 수냉 하는 동안 Ar 가스는 계속 흘려주었다.

2.3. 생성물의 특성분석.

고온자전합성반응에 의해 제조된 시편은 직경 22mm, 길이 70~80mm 크기의 원통형 모양으로, 그림 1과 같이 점화에 의해 반응이 시작된 부분("S" position), 시편의 중앙부분("M" position), 반응이 끝나는 부분("F" position)에 대하여 밀도(기공도) 측정, X선 회절 분석, 미세조직 관찰을 행하였다.

생성물의 확인과 미 반응물의 존재여부를 확인하기 위하여 Cu K α 선을 이용하여 X선 회절분석을 하였다. 이때 2θ 값은 20° ~ 80° 까지 변화시켰으며, Scan speed는 3 °/min로 하였다. 생성물의 확인은 Bragg's law를 이용하여 먼간 거리를 구하고 JCPDS Card와

비교하여 분석하였다.

미세조직 관찰을 위해서는, 시료를 미소절단기로 단면을 잘라 사포로 조연마한 후 0.05 μm 알루미나 분말을 사용하여 최종연마를 하고, 부식액(HF:HNO₃:H₂O=1:1:10)으로 에칭한 후 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰.

3.1. 입도 분석 및 분말 관찰 결과.

원료분말에 대한 입도 분석 결과는 그림 2와 같으며, 평균 입도는 Ti-k 분말의 경우 27.84 μm , Ti-h는 37.80 μm , Ni-h1 40.79 μm , Ni-h2 37.35 μm , Ni-c 14.66 μm 등으로 측정되었다.

여기서 Ti-k 분말은 Mg을 사용한 화학적 환원법인 Kroll법으로 만들어진 분말로써, 그림 3에서 보는 것과 같이, 그 표면이 거칠고, 각진 형상을 보이며, Ti-h 분말은 Na 환원법인 Hunter법으로 제조된 분말로써, 그 표면이 굴곡이 많은 매끈한 면을 갖고 있으며, 길쭉 길쭉한 형상을 나타내고 있다.

Ni-h1 분말은 습식법으로 제조된 분말로써, 그 표면은 둥글고 구형의 분말이 서로 응집된 형상을 보이며, Ni-h2 분말 역시 습식법으로 제조된 분말로써, 그 표면상태는 Ni-h1 분말과 유사하다. Ni-c 분말은 Carbonyl Process로 제조된 분말로써, 밤송이 같이 뾰족뾰족한 표면과 전체적으로 구형의 형태를 이루고 있다. 이상에서 살펴본 원료분말의 크기와 입도 분포, 형상 등은 고온자전합성반응에 영향을 미치는 중요한 변수로 그 차이에 따라 반응거동에 차이가 있을 것으로 예상되었다.

3.2. 성형체 밀도와 반응생성물의 밀도.

표 2는 다양한 조합의 (Ti + Ni) 혼합분말을 Tapping하여 각각의 성형체 밀도를 측정 한 결과와 고온자전합성 후의 밀도를 측정 한 결과를 나타낸 것으로 혼합분말조합에 따라 약간의 차이를 보임을 알 수 있다. Ti-h 계열 분말에 비해 상대적으로 평균 입도가 작은 Ti-k 계열 분말의 경우 Ni 분말의 종류에 상관없이 다소 높은 성형체 밀도(Green density, Dg)를 나타내었으나, 그 차이는 매우 작았으며, Ti-h 분말과 침상의 표면 형태를 보인 Ni-c 분말을 혼합하여 Tapping한 경우 가장 낮은 성형체 밀도를 나타내었다.

한편, 반응생성물의 밀도(Product density, Dp)는 성형체의 밀도보다 약간 낮은 것으로 측정되었으며, 전체적으로 60% 내외의 기공도를 가짐을 알 수 있다. 또한 성형체와 반응생성물의 밀도비, 즉, Dp/Dg 값은 성형체 밀도 값에 반비례하는 경향을 보였다.

3.3. 원료분말 조합에 따른 SHS 거동.

분말의 조합을 달리 하여 제조된 혼합분말들에 대해 예비실험을 행한 결과, 표 2에 나타낸 바와 같이 혼합분말의 종류에 따라 고온자전합성 반응을 일으키는 최소점화온도가 다르게 나타남을 확인하였다. 즉, Kroll법으로 제조된 Ti 분말(Ti-k 분말)과 Ni 분말을 혼합

한 경우에 비해, Hunter법으로 제조된 Ti 분말(Ti-h 분말)과 Ni 분말을 혼합한 경우에 보다 낮은 온도에서 점화하여도 반응이 진행되었으며, Ti-k 분말과 Ni-h2 분말을 혼합한 경우, 최소점화온도가 500℃로 가장 높은 점화온도를 나타내어 고온자전합성이 상대적으로 어려운 분말조합임을 알 수 있다. 이에 비해 (Ti-h + Ni-c) 혼합분말의 경우, 280℃의 낮은 온도에서도 고온자전합성 반응의 연소과가 진행되어, 안정한 연소반응을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

한편, 그림 4는 최소점화온도에서의 고온자전합성 반응을 일으킨 시편의 단면 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ti-k 분말과 Ni 분말을 혼합한 경우에 비해, Ti-h 분말과 Ni 분말을 혼합한 경우, 고온자전반응을 일으키는 최소점화온도가 낮으며, 상대적으로 균일한 기공구조를 가짐을 알 수 있다. 또한, 앞에서 설명하였듯이 반응생성물의 기공도는 전체적으로 비슷한 값을 나타내지만, 점화온도가 가장 높았던 Ti-k와 Ni-h2의 혼합분말로 고온자전합성반응을 일으킨 경우, 시편 중앙에 큰 공동이 형성된 것을 볼 수 있으며, (Ti-h + Ni-h1) 혼합분말과 (Ti-h + Ni-c) 혼합분말의 경우에 상대적으로 미세한 기공이 시편 전체에 고루 분포함을 볼 수 있다.

그림 5는 앞의 각 분말조합에 대해 최소점화온도 보다 10℃ 높은 점화온도에서 고온자전반응 시킨 시편을 반응이 진행되는 방향을 따라 절단한 단면 사진이다. 반응의 진행방향으로 보면, Ti-k 분말과 Ni 분말을 혼합하여 고온자전합성반응을 일으킨 경우, 전체적으로 크고 불균일한 기공, 또는 시편 중앙에 공동이 형성된 것을 알 수 있다. 이에 비해 Ti-h 분말과 Ni 분말을 혼합한 경우에는 상대적으로 작은 크기의 기공이 비교적 균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 특히, Ti-h 분말과 Ni-c 분말을 혼합한 경우, 균일하고 미세한 기공이 시편 전체에 고루 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 6은 앞의 그림 5에서 비교적 균일한 기공구조를 나타내었던 (Ti-h + Ni-h1) 혼합분말과 (Ti-h + Ni-c) 혼합분말 반응생성물 시편의 연소과 진행방향 단면을 배율을 높여 SEM으로 관찰한 결과이다. 사진에서 볼 수 있듯이, (Ti-h + Ni-h1) 혼합분말의 경우는 연소과 진행 방향에 수직으로 띠 형태의 골격을 나타내어 연소과가 진동형태의 비정상 상태(non-steady state)로 불안정하게 진행되었음을 알 수 있다. 이에 비해 (Ti-h + Ni-c) 혼합분말의 경우는, 290℃와 400℃ 등 점화온도에 상관없이 거의 유사한 미세조직을 보여 안정된 연소반응이 이루어졌음을 알 수 있다. (Ti-h + Ni-h1) 혼합분말의 경우, 연소과의 불안정한 진행은 일반적으로 그 계의 점화한계점(고온자전합성 반응이 일어나는 최소점화온도) 근처에서 일어나며, 단일 연소반응이 일어나는 한계조건으로 소화의 원인이 된다고 보고되고 있어, 점화온도를 높여주어야 할 것으로 사료된다⁶⁾.

3.4. 혼합분말에 대한 DTA 결과.

혼합분말에 대한 DTA 결과를 그림 7에 나타내었다. 혼합분말의 종류에 따라 서로 다른 발열피크가 나타난 것을 볼 수 있으며, 이는 분말 제조방법에 따라 분말입자의 크기, 형태, 표면적이 다르고, 고온자전합성반응시 상대적으로 다른 양상의 발열반응을 일으키기 때문으로 사료된다. Ti-k 분말과 Ni 분말을 혼합한 경우, (Ti-k + Ni-h2) 분말 조합에서 다른 분말 혼합의 경우보다 상대적으로 높은 발열량을 나타냄을 볼 수 있는데, 이는 (Ti-k + Ni-h2) 혼합분말에서 시편 중앙부에 큰 공동이 형성되었던 결과와 연관시켜 볼 때, 반

응온도가 과다하게 증가하여 일부 용융이 일어났을 가능성을 보여주고 있다. 아울러, Ti-h 분말과 Ni 분말을 혼합한 경우에도, Ni-h2 분말의 경우에 상대적으로 높은 발열량을 나타내어, 앞의 그림 5에서 그 크기가 크고 불균일한 기공을 갖는 기공구조가 형성되었던 것과 연관지을 수 있음을 알 수 있다.

3.5. 상분석 결과.

그림 8.(a), (b)는 (Ti-k + Ni-h1) 혼합분말을 400°C, 420°C에서 점화하여 얻어진 반응 시편에 대한 XRD 결과이다. 400°C에서의 XRD 결과에서는, 점화에 의해 반응이 개시되는 영역에서는 주 피크로 TiNi가, 제 2상으로 Ti₂Ni, TiNi₃가 관찰됨을 알 수 있으며, 반응의 진행방향을 따라 TiNi의 피크는 감소하고 제 2상의 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 동일한 혼합분말을 420°C에서 반응시켰을 때의 XRD 결과에서는 제 2상의 피크가 현저하게 감소했음을 알 수 있으며, 이는 고온자전합성반응의 점화온도의 영향으로, 점화온도가 높아질수록 제 2상의 분율이 감소한다는 기존의 보고와 일치하는 결과이다⁷⁻⁸⁾. 그림 8.(c)는 가장 양호한 반응 거동을 보였던 (Ti-h + Ni-c) 혼합분말의 최소점화온도인 280°C에서 얻어진 반응물의 XRD 결과로, (Ti-k + Ni-h1) 혼합분말의 최소점화온도인 400°C에서의 결과와 비교할 때, 제 2상의 분율이 상대적으로 매우 적게 나타남을 알 수 있다.

그림 9는 각 혼합분말 조합에서 반응생성물의 최소점화온도와 이보다 20°C, 30°C 높은 온도에서 합성된 시편들의 XRD 결과로부터 TiNi와 Ti₂Ni의 주피크 intensity 비를 계산한 결과로, 연소파의 진행방향(S→M→F)에 따라 안정상인 TiNi의 양이 감소하고, 준안정 제 2상인 Ti₂Ni의 양이 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 점화온도가 증가할수록 TiNi의 피크강도가 높아짐을 알 수 있다. 특히, (Ti-k + Ni-h1) 혼합분말의 경우 최소점화온도보다 20°C 높은 온도에서 TiNi 양이 현저히 증가하였으며, 제 2상인 Ti₂Ni는 급격히 감소하였다. 다른 조합의 혼합분말에서도 최소점화온도보다 점화온도가 높아짐에 따라 TiNi의 피크는 증가하고, Ti₂Ni의 피크는 감소하였다. Ti 분말의 종류에 관계없이 Carbonyl Ni 분말을 사용한 경우에는 최소점화온도와 이보다 20°C 증가한 점화온도에서의 TiNi, Ti₂Ni 피크 변화가 거의 없어 안정된 반응거동을 보이는 것을 알 수 있다.

3.6. 점화온도에 따른 미세조직 변화.

그림 10은 (Ti-k + Ni-h1) 혼합분말과 (Ti-k + Ni-c) 혼합분말 성형체의 고온자전합성반응 반응진행 방향에 따른 SEM Compo image를 나타낸 결과로서, 반응의 진행방향에 따라 미세기공의 크기가 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 전자의 경우에 후자보다 기공의 크기가 보다 큰 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 그림 11에서 보듯이 (Ti-h + Ni-c) 혼합분말의 경우 앞의 경우보다 기공이 매우 미세하며, 균일하게 분포되어 있으나 기공 크기는 앞에서와 마찬가지로 반응의 진행방향에 따라 증가함을 알 수 있으며, 3000배 확대 결과에서는 침상조직도 일부 관찰되고 있다.

4. 결론.

TiB₂ 점화제와 예열 방법을 이용, 연소대 전파에 의한 TiNi 다공체의 고온자전합성 연구를 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 사용된 Ti과 Ni 원료분말의 제법에 따라, 안정된 연소파의 진행이 가능한 최소점화 온도, 반응물의 골격 및 기공구조가 변화하였다. 즉, Hunter법으로 제조된 Ti 분말을 사용한 경우, Ni 원료분말의 종류에 따라, 최소 점화온도가 280~400℃ 인데 반하여, Kroll법으로 제조된 Ti 분말의 경우에는 320~500℃로 상대적으로 점화온도가 높았다. 특히, 후자의 경우, 함께 혼합되어 사용된 Ni 원료분말의 종류에 상관없이 내부에 매우 큰 기공 또는 공동이 형성되었다. Ni 원료분말의 경우, 습식법에 의해 제조된 Ni 분말을 사용할 때보다 카르보닐법에 의해 제조된 분말을 사용한 경우, Ti 원료분말의 종류에 상관없이 최소 점화온도가 40~100℃ 낮았으며, 미세한 기공의 양호한 골격구조를 갖는 다공체가 형성되었다.

(2) 사용된 혼합분말 중 가장 안정된 반응 거동과 양호한 골격 및 기공구조를 갖는 원료분말 조합은 Hunter 법으로 제조된 Ti 분말과 카르보닐 법으로 제조된 Ni 분말의 조합으로써, 최소 280℃의 점화온도에서 시작하여 480℃까지의 점화온도에서 합성이 가능하였으며, 조사된 전 온도범위에서 미세한 기공의 균일한 골격구조를 나타내었다.

(3) 고온자전합성 후 반응물 내에는 TiNi 상이 주된 상으로 확인되었으며, Ti₂Ni와 미량의 TiNi₃ 등이 제2상으로 확인되었다. 점화온도의 변화와 반응물 내 점화 위치로부터의 거리에 따라 이들 상의 분율은 변화하였다. 즉, 점화온도를 최소 점화온도로부터 20~30℃ 증가시킬 경우, 혼합분말의 종류에 따라, TiNi의 상분율은 (46~84)%로부터 (77~87)%로 증가하였으며, 제2상의 분율은 (16~54)%로부터 (14~26)%로 감소하여, 점화온도의 증가가 TiNi 상의 형성에 영향을 미침을 확인하였다. 또한, 점화위치로부터 멀리 떨어진 위치에서 제2상의 분율이 증가하였는데, 이는 Ar 가스의 주입구와 가장 근접하여 냉각효과를 가장 많이 받는 부분이어서 상대적으로 온도가 낮았기 때문으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 이정무, 강석봉 : 기계와 재료, 7 [2] (1995), 68.
2. J. Subrahmanyam and M. Vijayakurmar : J. Mat. Sci., 27, (1992), 6249.
3. Joon B. Park, Roderic S. Lakes : Biomaterials(2nd Ed.), Iowa city, Iowa, 98.
4. N. P. Novikov, I.P. Borovinskaya, and A.G. Merzhanov : Thermodynamic Analysis of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction, Combustion Process Chemical Technology and Metallurgy(Edited by A.G. Merzhanov), Chernogolovka (1975).
5. 황준식, 김창기, 김정수 : 대한금속학회지, 7 [4], (1994), 347.
6. 여철현 : 바기체 연소합성, 대우학술총서, 민음사, 서울, (1991), 34.
7. 정중채, 박상규, 고석권, 원창환 : 대한금속학회지, 35 [1], (1997), 121.
8. 윤종필, 김석윤, 김용석 : 한국분말야금학회지, 2 [2], (1995), 158.

List of Tables

Table 1. Characteristics of Ti and Ni starting powders used in this study.

Table 2. Minimum Ignition temperature, Green density(Dg), Product density(Dp) after SHS reaction, and their ratio(Dg/Dp) for various powder mixtures of Ti and Ni.

Figure Captions

Fig. 1. Schematic diagram of analysis position in specimen produced by SHS reaction.

Fig. 2. Particle size and their distribution of starting powders used in this study : (a) Ti powders and (b) Ni powders

Fig. 3. SEM images of Ti and Ni powders used in this study.

Fig. 4. Optical micrographs of polished cross-section of specimens obtained by ignition at various temperatures (Specimens were cut perpendicular to the direction of reaction).

Fig. 5. Optical micrographs of polished cross-section of specimens obtained by ignition at various temperatures (Specimens were cut parallel to the direction of reaction).

Fig. 6. SEM images of cross-section of specimens obtained by ignition at various temperatures using (Ti-h + Ni-h1) and (Ti-h + Ni-c) powder mixtures.

Fig. 7. DTA results for various (Ti + Ni) powder mixtures.

Fig. 8. XRD results for the reaction products obtained from (a) (Ti-k + Ni-h1) powder mixture ignited at 400°C, (b) (Ti-k + Ni-h1) powder mixture ignited at 420°C and (c) (Ti-h + Ni-c) powder mixture ignited at 280°C.

Fig. 9. Phase fraction at various positions in the reaction products (see Fig. 1) obtained from various powder mixtures : (a) (Ti-k+Ni-h1) (400, 420°C), (b) (Ti-k+Ni-h2), (500, 530°C), (c) (Ti-k+Ni-c) (320, 340°C), (d) (Ti-h+Ni-h1) (360, 380°C), (e) (Ti-h+Ni-h2) (400, 430°C), and (f) (Ti-h+Ni-c) (280, 30

0°C).

Fig. 10. SEM compo-images of polished cross-section of specimens obtained from (Ti-k + Ni-h1) and (Ti-k + Ni-c) powder mixtures by ignition at 400°C and 320°C. (X1000).

Fig. 11. SEM compo-images of polished cross-section of specimens obtained from (Ti-h + Ni-c) powder mixtures by ignition at 280°C.

Table 1. Characteristics of Ti and Ni starting powders used in this study.

Powder Property	Ti-k	Ti-h	Ni-h1	Ni-h2	Ni-c
Size	-325mesh	-100mesh	-325mesh	-300mesh	-100mesh
Purity	99.5%	99.7%	99.9%	99.9%	99.99%
Production method	Kroll Process	Hunter Process	Hydromet. Process	Hydromet. Process	Carbonyl Process

Table 2. Minimum ignition temperature, green density(D_g), product density(D_p) after SHS reaction, and their ratio(D_g/D_p) for various powder mixtures of Ti and Ni.

Powder Mixture	Min. Ignition Temp.	D_g (%)	D_p (%)	D_g/D_p (%)
(Ti-k + Ni-h1)	400°C	44.02	41.73	94.8
(Ti-k + Ni-h2)	500°C	46.51	41.73	89.7
(Ti-k + Ni-c)	320°C	42.96	41.64	96.9
(Ti-h + Ni-h1)	360°C	43.98	39.79	90.3
(Ti-h + Ni-h2)	400°C	44.57	39.72	89.1
(Ti-h + Ni-c)	280°C	42.00	39.08	93.0

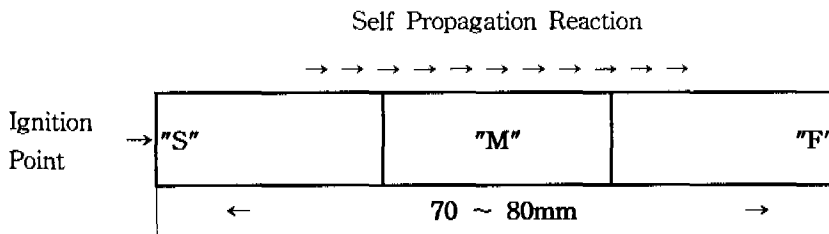


Fig. 1. Schematic diagram of analysis position in specimen produced by SHS reaction.

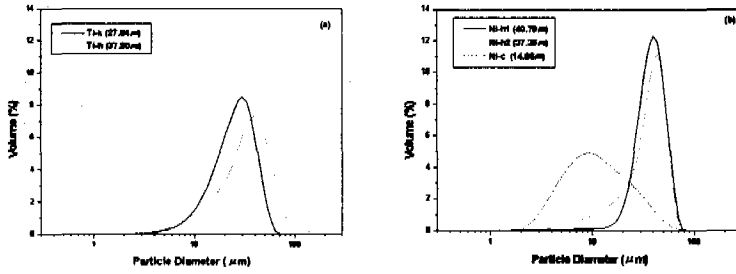


Fig. 2. Particle size and their distribution of starting powders used in this study: (a) Ti powders and (b) Ni powders

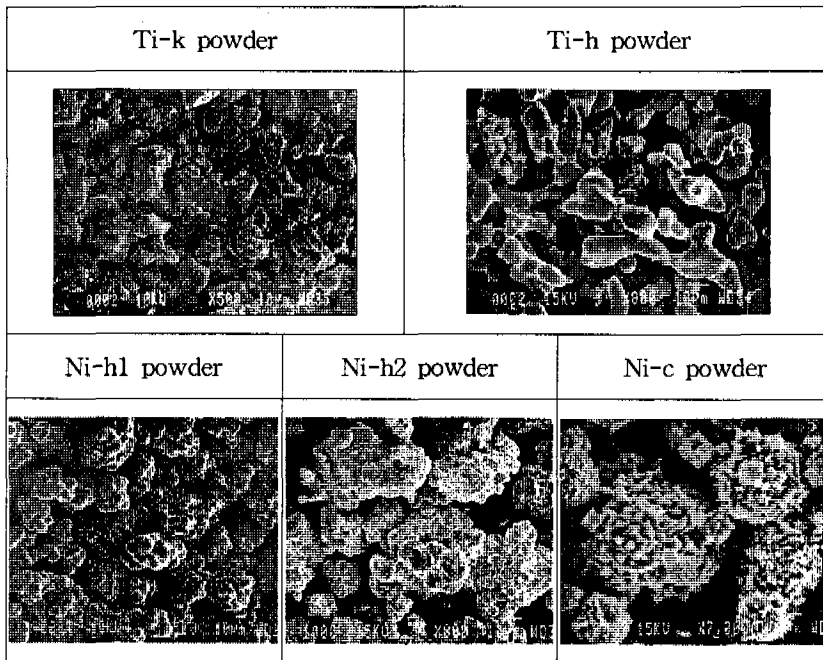


Fig. 3. SEM images of Ti and Ni powders used in this study.

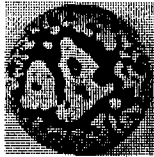
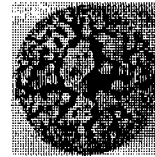
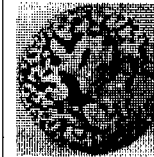


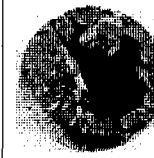

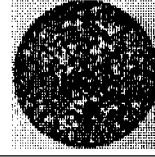
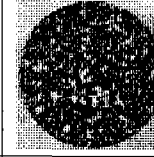
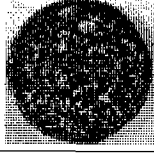
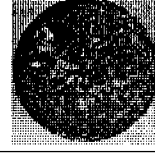
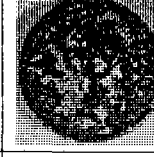
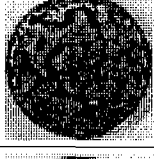
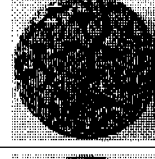
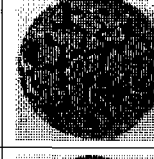
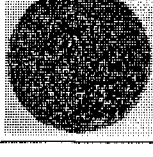
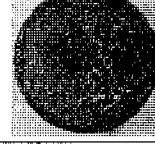
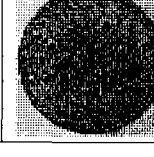
Powder mixture	Ignition temp.	"S" position	"M" position	"F" position
(Ti-k + Ni-h1)	400°C			
(Ti-k + Ni-h2)	500°C			
(Ti-k + Ni-c)	320°C			
(Ti-h + Ni-h1)	360°C			
(Ti-h + Ni-h2)	400°C			
(Ti-h + Ni-c)	280°C			

Fig. 4. Optical micrographs of polished cross-section of specimens obtained by ignition at various temperatures (Specimens were cut perpendicular to the direction of reaction)

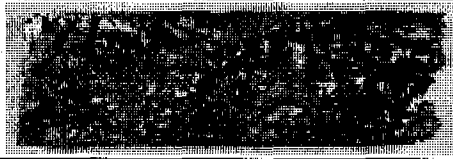

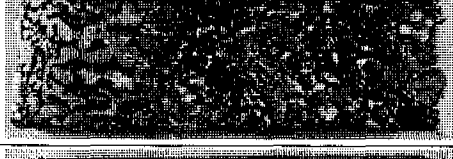
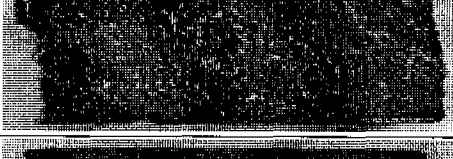
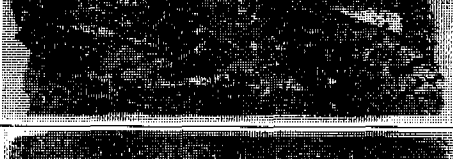
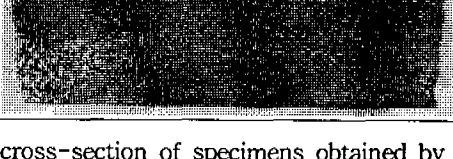
Powder mixture	Ignition temp.	→→→ Reaction →→→	
		Start	Finish
(Ti-k + Ni-h1)	410°C		
(Ti-k + Ni-h2)	510°C		
(Ti-k + Ni-c)	330°C		
(Ti-h + Ni-h1)	370°C		
(Ti-h + Ni-h2)	410°C		
(Ti-h + Ni-c)	290°C		

Fig. 5. Optical micrographs of polished cross-section of specimens obtained by ignition at various temperatures (Specimens were cut parallel to the direction of reaction).



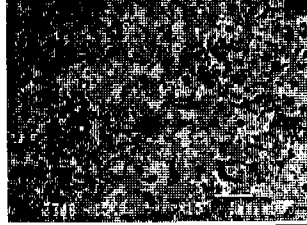
Powder mixture	Ignition temp.	→→→ Reaction →→→	
		Start	Finish
(Ti-h + Ni-h1)	370°C		
(Ti-h + Ni-c)	290°C		
	400°C		

Fig. 6. SEM images of cross-section of specimens obtained by ignition at various temperatures using (Ti-h + Ni-h1) and (Ti-h + Ni-c) powder mixtures.

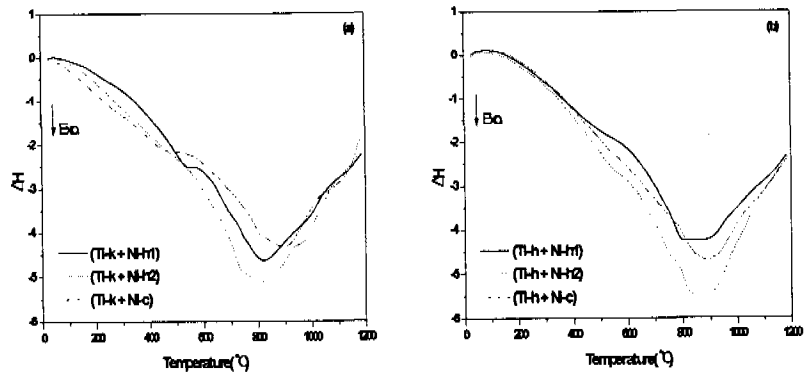


Fig. 7. DTA results for various (Ti + Ni) powder mixtures.

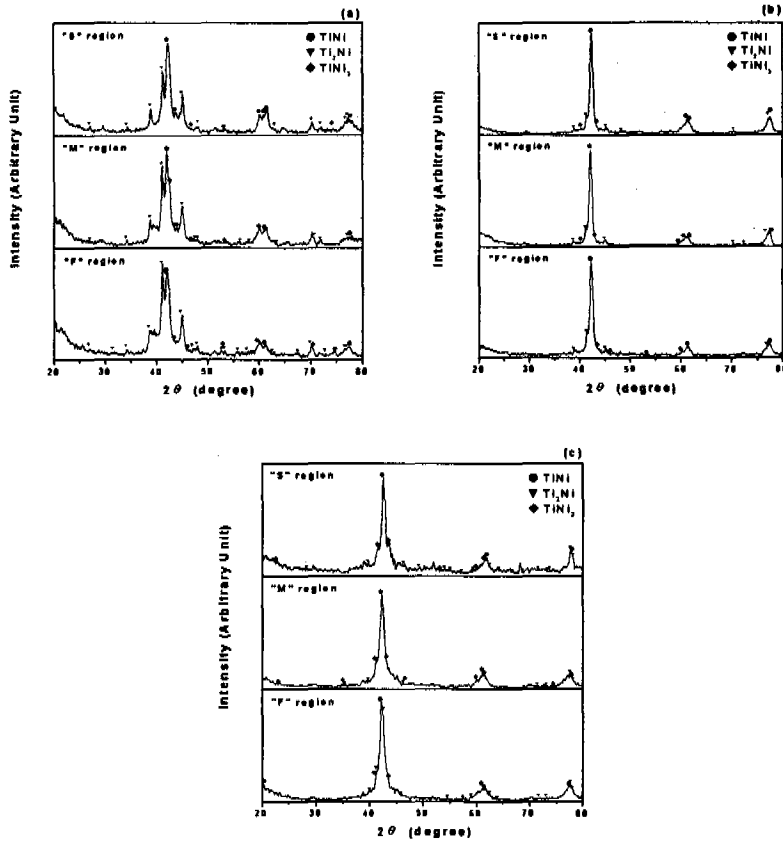


Fig. 8. XRD results for the reaction products obtained from (a) (Ti-k + Ni-h1) powder mixture ignited at 400°C, (b) (Ti-k + Ni-h1) powder mixture ignited at 420°C and (c) (Ti-h + Ni-c) powder mixture ignited at 280°C.

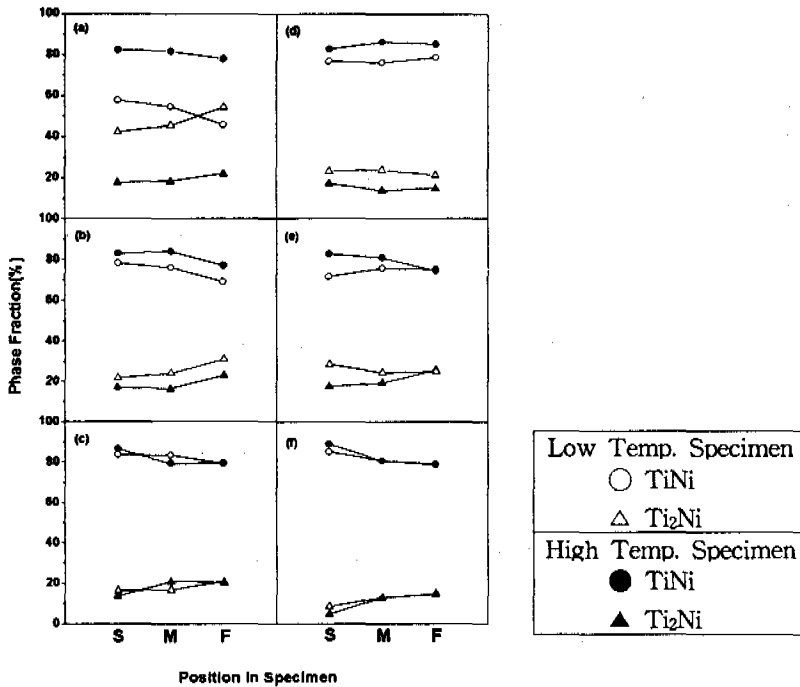


Fig. 9. Phase fraction at various positions in the reaction products (see Fig. 1) obtained from various powder mixtures :

- (a) (Ti-k+Ni-h1) (400, 420°C), (b) (Ti-k+Ni-h2), (500, 530°C),
 (c) (Ti-k+Ni-c) (320, 340°C), (d) (Ti-h+Ni-h1) (360, 380°C),
 (e) (Ti-h+Ni-h2) (400, 430°C), and (f) (Ti-h+Ni-c) (280, 300°C).

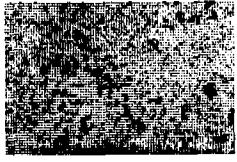

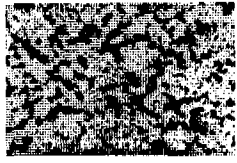
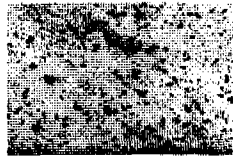

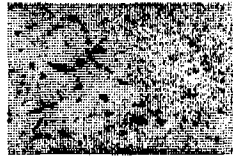
	(Ti-k + Ni-hl)	(Ti-k + Ni-c)
T _{ig}	400°C	320°C
"S" Position		
"M" Position		
"F" Position		

Fig. 10. SEM compo-images of polished cross-section of specimens obtained from (Ti-k + Ni-hl) and (Ti-k + Ni-c) powder mixtures by ignition at 400°C and 320°C. (X1000).

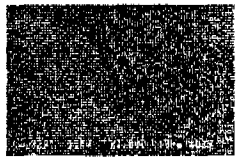
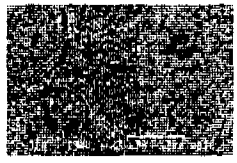
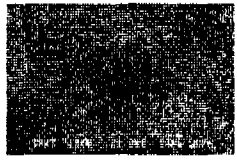
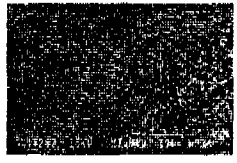


	(Ti-h + Ni-c), 280°C	
T _{ig}	×1,000	×3,000
"S" Position		
"M" Position		
"F" Position		

Fig. 11. SEM compo-images of polished cross-section of specimens obtained from (Ti-h + Ni-c) powder mixtures by ignition at 280°C.