

방전플라즈마소결에 있어서의 (Ti+Ni) 혼합분말의 소결거동

김지순 · 양석균 · 정순호 · 강지훈* · 권영순

울산대학교 첨단소재공학부, 기계부품및소재특성평가연구센터(ReMM), *(주)바이오스마트

Sintering Behavior of (Ti+Ni) Powder Mixture during Spark-Plasma Sintering

Ji Soon Kim, Suk Gyun Yang, Soon Ho Jung, Ji Hoon Kang*, and Young Soon Kwon

School of Materials Sci. & Eng., ReMM, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Biosmart Co. Ltd.

(Received 6 November 2003 ; Accepted form 5 February 2004)

Abstract TiNi bodies were produced from (Ti+Ni) powder mixture by spark-plasma sintering process. The sintering behavior was investigated through the measurement of change in density, densification rate, phase analysis and microstructure. Irrespective of heating rate, sintered bodies with above 97% relative density could be obtained. TiNi with B2 structure was confirmed as the major phase and Ti_2Ni , $TiNi_3$, unreacted Ti, Ni as the second phase. Increase in heating rate suppressed a formation of intermediate phase during sintering process. Increase in holding time at sintering temperature led to a compositional homogenization.

Keywords : TiNi, Spark-plasma Sintering, Sintering behavior, Compositional homogenization

1. 서 론

TiNi 금속간화합물은 현재까지 알려져 있는 형상기억합금 가운데 가장 우수한 형상기억특성과 기계적, 화학적 특성을 지니고 있어, 1960년대 초 개발된 이후, 현재 우주선 안테나, 열구동소자(thermal actuator), 센서, 로봇 구조물 등 산업분야에 다양하게 활용되고 있다¹⁻²⁾. 또한, 1970년대에는 TiNi가 우수한 생체적합성을 나타내는 것으로 알려지면서³⁻¹⁰⁾, 혈관, 요도, 식도 등 인체의 장기관 확장용 스텐트(stent), 내시경 수술용 가이드와이어(guide wire), 치열교정용 와이어, 골절치료용 기구 등 TiNi 형상기억합금 생체 재료를 이용한 다양한 의료기구 제품들이 개발되었고, 연구가 매우 활발히 진행되고 있다¹¹⁻¹⁷⁾.

일반적으로 TiNi 제조에는 용해방법이 주로 사용되고 있으나, 조성 변화에 따라 특성이 매우 민감하게 변하기 때문에 용해 중 조성 제어가 어렵고, 용해 후 가공이 어려워 활용에 제한을 받고 있다. 이에 비해 분말야금법은 조성제어가 용이하고 복잡한 형상

의 제조가 가능하다는 장점을 갖고 있어 이러한 문제에 대한 대안으로 기대되고 있으며, 실제로 여러 연구자들에 의해 고상소결, 액상소결, 액상/고상소결 등의 방법이 시도되었다. 그러나 이들의 연구결과에서는 소결과정에서 원하는 목적상인 TiNi 외에도 Ti_2Ni , $TiNi_3$ 등의 제2상들이 형성되는 문제뿐 아니라, 소결체의 상대밀도가 90%에 못 미치는 문제 등이 있는 것으로 보고되고 있다¹⁸⁻²⁰⁾.

방전플라즈마소결법은 기존의 기압소결법과 저항소결법을 일체화한 소결방식으로 원료분말에 직류 펄스 전류를 통전시켜 성형과 소결을 동시에 할 수 있는 방법으로 알려져 있다²¹⁾. 이 소결법은 치밀화에 필요한 에너지를 단시간에 집중 투입할 수 있을 뿐 아니라, 일반 소결법에서는 불가능한 급속승온이 가능하기 때문에 소결과정에서 저온 안정상인 Ti_2Ni , $TiNi_3$ 등의 상들이 형성되는 것을 억제할 수 있을 뿐 아니라, 빠른 승온속도에 따른 점화온도 감소효과로 소결 과정에서의 고온자전합성 반응도 기대할 수 있을 것으로 예상하였다²²⁾.

따라서 본 연구에서는 승온속도를 변화시켜 (Ti+Ni) 혼합분말을 방전플라즈마소결하여 소결거동을 조사하고, 완전 치밀화된 단상의 TiNi 소결체를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

통원자비(1:1) 조성의 Ti와 Ni 원료분말을 글로브 박스 안에서 Ar 분위기를 유지하면서 고분자 재질의 혼합용기에 넣고, 볼밀을 이용하여 90 rpm으로 12시간 동안 분쇄매체를 사용하지 않고 전식 혼합하였다. 혼합된 분말은 직경 15 mm, 높이 30 mm인 흑연 몰드에 장입하여 방전플라즈마소결장비(SPS-515S, 일본 스미토모 석탄광업사)를 사용하여 소결하였다. 소결은 진공중에서 소결온도 400-900°C, 유지시간 0-30분, 소결 압력 50 MPa로 행하였으며, 승온속도의 영향을 조사하기 위하여 20°C/min., 200°C/min.의 두 가지 승온 속도로 소결하였다.

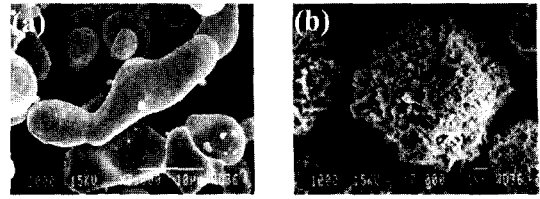
소결과정에서의 가압 방향의 변위를 기록하여 온도에 따른 상대밀도 변화와 치밀화 속도를 계산하였고, 제조된 소결체의 밀도는 소결체의 질량과 부피를 측정하는 방법과 전자기중계를 이용하는 방법으로 측정하였다.

제조된 시편의 상을 확인하기 위하여 Cu-K α 선을 이용하여 X선 회절분석을 행하였으며, 이 때 전압은 40kV, 전류는 20 mA이었다. 미세 조직을 관찰하기 위하여 시편을 중류수 : 질산 : 불산 = 17 : 2 : 1의 비율로 혼합한 용액에 1분간 dipping하여 에칭처리를 하고 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에 사용된 원료분말을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. Ti 분말은 Na 환원법인 Hunter Process로 제조된 분말로서, 평균 입경이 38 μ m이며, 길쭉한 형상에 매끈한 표면을 나타내었다. Ni 분말은 Carbonyl Process로 제조되었으며, 평균 입경 15 μ m의 밤송이 형상의 구형 분말임을 알 수 있다.

Fig. 2는 승온속도를 20°C/min.와 200°C/min.로 하여 방전플라즈마소결한 소결체의 상대밀도(relative density) 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 소결 온도 900°C에서는 승온속도에



(a) Ti-powder

(b) Ni-powder

Fig. 1. SEM image of starting powders used in this study.

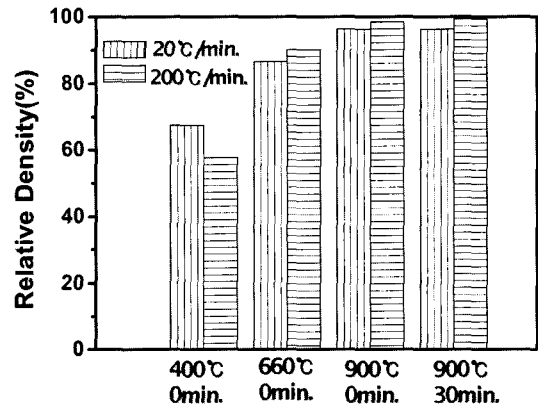


Fig. 2. Change in relative density of the powder compacts of (Ti+Ni) mixture sintered under various conditions of sintering temperature and holding time.

관계없이 97~98%의 상대 밀도를 갖는 치밀한 소결체가 제조되었다. 데이터를 제시하지는 않았으나, 소결 온도를 1,000°C로 증가시켰을 경우에는 승온과정에서 액상 형성에 따른 급격한 수축과 함께, 소결에 사용한 흑연 몰드가 가압력을 견디지 못하고 파괴되어 완전한 소결체를 제조할 수 없었다. 이는 Ti와 Ni간의 고온자전합성반응에 의한 고온 발열 때문인 것으로 판단된다¹⁷⁾. 당초 Ti와 Ni간의 고온자전합성과 관련된 기존의 연구결과들로부터 930°C 내외의 온도에서 열폭발 모드의 고온자전합성이 일어날 것으로 예상하였고¹⁸⁾, 가압상태에서의 액상 형성이 치밀화에도 도움이 될 것으로 판단하였으나, 액상의 형성이 너무 급격히 일어났으며 제어가 불가능하여 원하는 형상의 소결체를 제조할 수 없었다.

승온속도에 따른 상대밀도 결과를 비교하면, 200°C/min.의 승온속도로 소결한 경우, 소결초기(400°C, 0 min 유지)에는 20°C/min.의 느린 승온속도로 소결한 시편보다 낮은 상대밀도를 나타내지만, 소결 온도가 높아짐에 따라 상대적으로 다소 높은 상

대밀도를 나타내는 것을 알 수 있다. 낮은 온도에서 느린 승온속도가 높은 상대 밀도를 보인 것은, 소결 중 승온 과정에 머무르는 시간이 더 길뿐 아니라, 50 MPa의 소결압력이 작용하고 있으므로, 승온과정에서의 크립변형과 이에 따른 입자의 재배열이 보다 용이하였기 때문으로 판단된다. 또한, 높은 온도에서 빠른 승온속도의 분말 성형체가 높은 상대 밀도를 나타낸 것은, 소결 과정에서의 상형성 거동과 관련이 있을 것으로 예상된다. 즉, Fig. 3에 제시한 Ti-Ni 상태도에서 보는 바와 같이, 저온의 평형조건에서는 Ti_2Ni , $TiNi_3$ 가 먼저 입계 확산(grain boundary diffusion)에 의해 생성되고 성장한다²³⁾. 그리고, 계속되는 승온과정에서 Ti_2Ni 와 $TiNi_3$ 상 사이에서 고온 안정상인 $TiNi$ 상이 형성된다. 그러나 고상확산에 의해 저온에서 일단 형성된 Ti_2Ni , $TiNi_3$ 상은 고온에서 준안정상으로 존재하여 Ti와 Ni간의 확산을 어렵게 하므로 $TiNi$ 상의 형성이 더욱 어려워지게 된다. 또한, 고온자전합성 반응이 개시되는 점화온도는 승온 속도 증가에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다²³⁾. 본 실험에서는 승온속도를 통상적인 소결 방법으로는 얻기 어려운 200°C/min의 빠른 승온속도를 선택하여 저온상의 형성을 최소화할 수 있는 온도영역(630°C 이상)으로 최대한 빨리 승온시킴으로써 등원

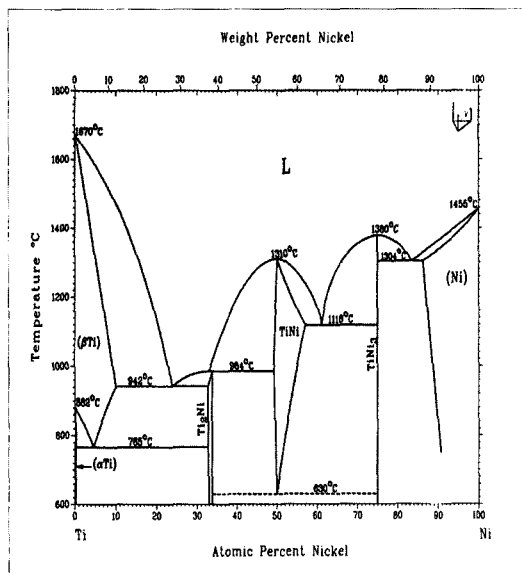


Fig. 3. Phase diagram of Ti-Ni binary system.

자비의 $TiNi$ 소결체를 얻고자 하였으며, 점화온도 감소 효과도 꾀하였다. 그러나, 조사된 소결온도 범위에서 고온자전합성 반응이 일어나기 위한 전 단계인 공정 액상의 출현은 일어나지 않았으며, 다만 전(前) 연소과정(Precombustion Process) 중 고상확산 반응

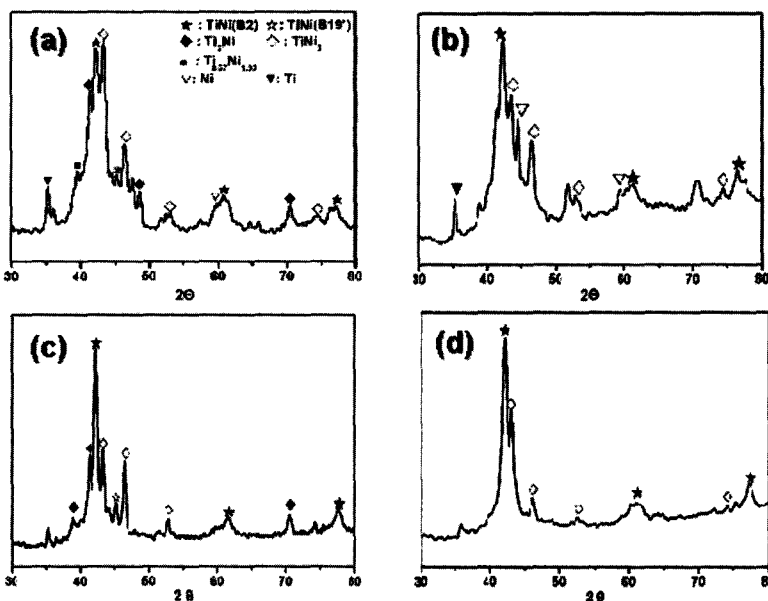


Fig. 4. XRD results of the powder compacts of (Ti+Ni) mixture sintered at 900°C under various conditions of (heating rate-holding time): (a) 20°C/min.-0min., (b) 20°C/min.-30min., (c) 200°C/min.-0min., and (d) 200°C/min.-30min.

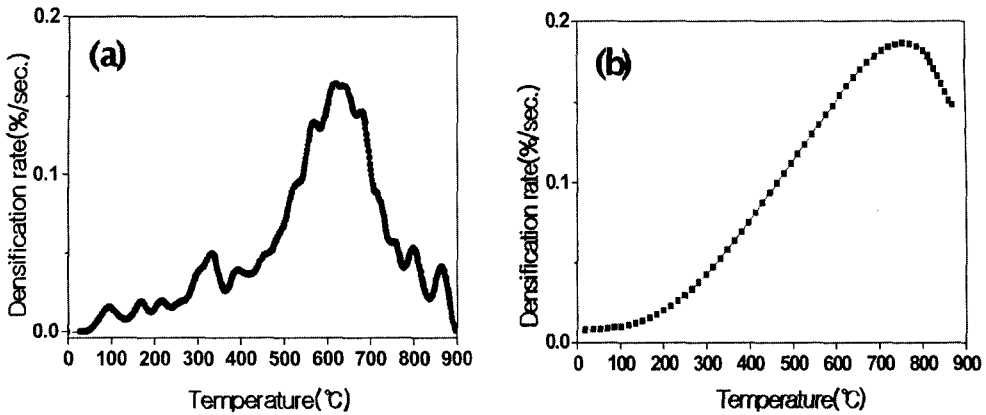


Fig. 5. Change in densification rate of the powder compacts of (Ti+Ni) mixture sintered with heating rate of (a) 20°C/min. and (b) 200°C/min.

만이 일어났던 것으로 판단된다.

Fig. 4는 900°C의 소결온도에서 승온속도와 유지시간을 다르게 하여 제조된 소결체의 상분석 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 4의 (a)와 (c)에서 보는 바와 같이, 900°C에서 유지시간을 가지지 않고, 20°C/min.의 승온속도로 제조된 시편은 TiNi₃ 상이 주 peak로 나타나 있으며, TiNi와 Ti₂Ni 상의 순으로 peak이 나타나 있다. 또한, 미반응된 Ti와 Ni의 peak도 관찰되었다. 이에 비해 200°C/min.의 승온속도로 소결된 시편은 TiNi 상이 main peak으로 나타나 있으며, TiNi₃와 Ti₂Ni의 peak는 현저히 감소하였음을 알 수 있고, 미반응 Ti와 Ni의 peak도 아울러 감소하였다. 이는 전술한 바와 같이, 빠른 승온속도로 소결할 경우 저온 안정상인 Ti₂Ni, TiNi₃ 상의 형성을 억제할 수 있었기 때문으로 판단된다. 그러나 200°C/min.의 높은 승온속도에도 불구하고 이들 상들의 형성을 완전히 억제할 수는 없었다. TiNi와 Ti₂Ni, TiNi₃ 상의 이론밀도는 각각 6.45, 5.72, 7.96 g/cm³으로 상이한 값을 나타내며, 본 실험에서 계산한 소결체의 상대밀도는 TiNi의 이론밀도를 사용하여 구한 값이어서 20°C/min.와 200°C/min.의 소결체에 대한 상분을 차이에 따라 소결밀도가 서로 다르게 나타났을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 승온속도를 20°C/min.와 200°C/min.로 하여 방전플라즈마소결한 소결체의 상대밀도(relative density) 변화를 1차 미분하여 구한 치밀화 속도(densification rate) 변화 곡선을 나타낸 그림이다.

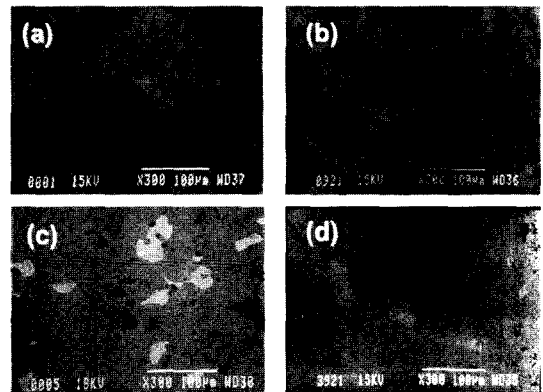


Fig. 6. Back-scattered electron images of the powder compacts of (Ti+Ni) mixture sintered at 900°C under various conditions of (heating rate-holding time): (a) 20°C/min.-0min., (b) 20°C/min.-30min., (c) 200°C/min.-0min., and (d) 200°C/min.-30min.

20°C/min.와 200°C/min.의 경우 각각 660°C와 750°C에서 최대 치밀화속도를 보이고 있으며, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 느린 승온속도의 소결과정에서 입자의 고온변형에 따른 재배열과 상이한 상형성 거동에 기인하는 것으로 사료된다.

전술한 바와 같이, 900°C의 소결온도에서 승온속도에 상관없이 소결체의 조성 균질화가 이루어지지 않아 단상의 TiNi를 얻을 수 없었으므로 균질화를 위해 900°C에서 30분간 유지하였다. 그 결과, Fig. 4의 (b), (d)에 나타난 바와 같이 TiNi₃와 Ti₂Ni의 peak가 감소하였으며, TiNi 상이 주상으로 존재하였

다. 특히, 승온속도가 200°C/min.인 소결체의 경우, Ti₂Ni의 peak은 완전히 소멸되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 4의 소결체들에 대한 주사전자현미경 후방산란전자(Back-scattered Electron) 이미지들을 나타낸 것으로, 어두울수록 Ti 조성이 높은 영역이고 밝을수록 Ni 조성이 높은 영역이다. 전체적으로 200°C/min.의 승온속도로 소결한 시편의 명암 대비가 전체적으로 약하게 나타나고 있으며, 특히, 30분간 유지하여 균질화 처리한 경우 승온속도에 따른 그 차이가 더욱 뚜렷한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

(Ti+Ni) 혼합분말을 20°C/min.와 200°C/min.의 승온속도로 방전플라즈마소결하여 소결거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 900°C의 소결온도에서 5분 이상 유지한 결과, 승온속도에 관계없이 97% 이상의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다.

(2) 900°C의 소결온도에서 0분간 소결한 소결체에 대한 상분석 결과, 소결체에는 TiNi 상외에도 Ti₂Ni, TiNi₃ 등과 함께 미반응 Ti와 Ni가 존재하였다.

(3) 900°C의 소결온도에서 30분간 유지하여 균질화 처리를 행한 결과, 승온속도가 20°C/min.인 소결체의 경우에는 TiNi 상이 주를 이루고 나머지 상들이 다소 감소하는 양상을 보인 반면, 승온속도가 200°C/min.인 경우에는 Ti₂Ni 상과 미반응 원료상들이 대부분 소멸하고, TiNi 주상과 TiNi₃ 상이 존재함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재특성평가연구소의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- I. Otsuka: Shape Memory Alloys, Cambridge University Press, New York, (1998) 1.
- T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, and C.M. Wayman: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd, London (1990) 11.
- Irena Gotman: J. Endourology, **11** (6) (1997) 383.
- Jef A. Helsen: Metal as Biomaterials, John Wiley & Sons Ltd. Press, New York (1998) 102.
- 三浦維四: Ti의 医療への適用のために, 日本 TITANIUM 協會 (1999) 17.
- C. Trepanier, T. K. Leung, M. Tabrizian, L.H. Yahia, J.-G. Bienvenu, J.-F. Tanguay, D. L. Piron, and L. Bilo-deau: Biomaterial Research, **43**(3) (1998) 433.
- S. A. Shabalovskaya and J. W. Anderegg: J. Vac. Sci. Technol., **A13**(5) (1995) 2624
- F. Takeshita, H. Takata, Y. Ayukawa, and T. Suetsugu: Biomaterials, **18**(1) (1997) 21.
- J. Ryhanen, E. Niemi, W. Serlo, E. Niemela, P. Sandvik, H. Pernu, and T. Salo : J. Biomed. Mater Res., **35** (1997) 451.
- L. S. Castleman, S. M. Motzkin, F. P. Alicandri, and V. L. Bonawit : J. Biomed. Mater. Res., **10** (1976) 695.
- P. P. F. Kuo, P. J. Yang, Y. F. Zhang, H. B. Yang, Y. F. Yu, K. R. Dai, and W. Q. S. Lu: Orthopedics, **12** (1989) 68.
- M. Assad, E. A. DesRosiers, L. H. Yahia, and C. H. Rivard: Proceed. Soc. Biomater., Boston, (1994) 297.
- H. Ohnishi, E. Tsuji, M. Miyaga, T. Hamada, Y. Suzuki, T. Nabeshima, T. Hamaguchi, and N. Okabe: Second World Congress on Biomaterials, Washington, D. C., (1984) 183.
- J. W. Edie, G. F. Andreasen, and M. P. Zaytoun: Angle Orthod., **51** (1981) 319.
- J. L. M. Putters, D. M. K. S. Kaulesar Sukul, G. R. de Zeeuw, A. Bijma, and P. A. Besseling: Eur. Surg. Res., **24** (1992) 378.
- C.M. Agrawal: Reconstructing the human body using Biomaterials, JOM, (1998) 287.
- B.Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li, and V.E. Gjunter: Acta Mater., **48** (2000) 3895.
- H. C. Yl and J. J. Moore: Scr. Metall., **22** (1988) 1889.
- H. C. Yl and J. J. Moore: J. Mater. Sci. Lett., **8** (1989) 1183.
- N. Zhang, P. N. Khosrovabadi, J. H. Lindenhcvius, and B. H. Kolster: Mater. Sci. Eng. A, **A150** (1992) 263.
- M. Tokita: 日本粉體工學會, **58** (4) (1994) 201.
- N. Bertolino, M. Moagheddu, A. Tacca, P. Giuliani, C. Zanotti, and U. Anselmi Tamburini: Intermetallics, **11** (2003) 41-49.
- 조재섭, 김도향: 대한금속재료학회지, **35** (11) (1997) 1442.