

# 자기펄스 성형법에 의한 $TiO_2+Ti$ 혼합 분말의 치밀화 거동

박진섭·김효섭·이정구\*·이창규\*·홍순직

## Densification of $TiO_2+Ti$ powder by Magnetic Pulsed Compaction

J.S. Park, H. S. Kim, J. G. Lee\*, C. K. Rhee\* and S. J. Hong

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 275, Budae-dong, Cheonan, Chungnam, 330-717, Korea

\*Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong-Gu Daejeon, 305-353, Korea

### Abstract

In this research, the fine-structure  $TiO_2+Ti$  bulks have been fabricated by the combined application of magnetic pulsed compaction (MPC) and subsequent sintering, and their densification behavior was investigated. The obtained density of  $TiO_2+Ti$  bulk prepared by the combined processes was increased with increasing MPC pressure from 0.7 to 1.7 GPa. Relatively higher density (88%) in the MPCed specimen at 0.7Gpa was attributed to the decreasing of the inter-particle distance of pre-compacted component. High pressure and rapid compaction by Magnetic Pulsed Compaction could reduce shrinkage rate (about 10%) of the sintered bulks compared to that of general processing (about 20%). Mixing conditions of PVA, water, Ti and  $TiO_2$  nano powder for compaction of  $TiO_2$  nano powder did not affect on density and shrinkage of the sintered bulks due to high pressure of MPC.

### 1. 서론

일반적으로  $TiO_2$  세라믹재료는 인공보석, 압전재료, 산소 센서, 코팅제, 안료, 흡착제, 의약품이나 화장품 등에 광범위하게 사용되고 있으며 최근에는  $TiO_2$  분말을소결하여 E-beam 증착의 타겟 재료로 사용하거나 HAP, Ti를 첨가하여 생체재료로 사용하기 위하여 많은노력을 하고 있다. 하지만 소결과정에서 균열이 형성되기 쉽고, 치수를 정확하게 조절할 수 없는 문제점, 그리고 부족한 기계적특성(인성) 때문에 이들에 대한 연구가 계속적으로 요구되고있다. 분말성형체는 대개 크거나 작은 기공을 갖게 마련이며, 건조와 소결 과정에서 수축현상이 발생하므로 치밀성과 균질성이 충분하게 만족되지 않으면 소결 중에 변형이 일어나거나 균열이 발생하여 소결체의 밀도 및 제품의 최종 특성을 저하한다. 또한 생체재료로서 사용하기 위해서는 소결체의 밀도 뿐만 아니라 어느 정도의 인성을 요구하므로 이에 대한 연구가 절실하다. 최근 자기적 펄스를 응용한 자기펄스 압축성형(Magnetic Pulsed Compaction, MPC)은 기존의 성형방법보다 매우 짧은 시간(마이크로 초) 동안에 초 고압(수 GPa)의 높은 압력을 가하여 분말의 치밀화를 가능하게 하므로 성형 및 소결 온도 및 시간을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 높은 기계적, 전자학적 및 과학적 특성을 얻을 수 있는 특징이 있다. 또한, 성형시간 단축과 자동화가 가능하여 기존의 일반공정 및 SPS 공정보다 경제성이 높은 장점을 갖고 있다. 이에 본 연구는 자기펄스 압축성형장치를 이용한  $TiO_2+Ti$  혼합분말의 특성 및 성형성 평가에 대한 연구로서 성형압력과 점결제 및 물 그리고 Ti 분말의 혼합비 변화에 따른 치밀화 거동 및 특성에 대한 연구결과를 보고하고자 한다.

### 2. 실험방법

본 연구에 이용된  $TiO_2$  나노 분말은 국내 기업으로부터 공급된 것으로서 100%의 순도와 Rutile형의 결정구조를 가지고 있는 다각형의 원료분말을 사용하였다. Fig. 1은 본 연구에 이용된  $TiO_2$  나노

분말의 형상과 크기를 SEM으로 관찰한 사진으로서 나노 크기의 분말들이 응집된 형태로서 크기는 10~20nm의 크기를 나타내고 있지만 응집된 분말을 확대하여 관찰하면 분말 내부는 100~300nm의 크기를 갖는 나노구조를 나타내고 있다. 또한, 나노 분말의 표면은 미려하고, 다른 불순물은 관찰되지 않았다. Fig. 2는 본 연구에 이용된 Ti분말의 SEM사진이며, 마이크론 사이즈를 가지고 있으며 구형의 결정구조를 가지고 있다.

Fig. 3는 자기펄스 압축 성형 장치를 나타내는 사진으로서 윗부분은 자기펄스 형성부분, 가압편치, 그리고 성형 몰드로 구성되어 있으며, 약 2Gpa의 성형압력으로 마이크로초의 매우 짧은 시간에 초고압으로 성형할 수 있는 장비이다. 세라믹 분말은 점결제 없이는 원하는 형상으로 초기 성형체를 만들 수가 없기 때문에 본 연구에서는 나노분말을 과립화된 분말로 만든 후 PVA와 물의 비를 최적의 실험조건인 (PVA:2.2wt%, 물:9wt%)를 기준으로 혼합하였고, 여기에 Ti 분말을 다양한 비율(0.5~50wt%)로 혼합한 뒤, 자기펄스 압축성형장치로 내경 20 mm의 금형에 7g의 분말을 장입하여 관상의 디스크 형태로 압축한 후 소결하였다. 이때 성형압력은 0.7~1.7Gpa, Ti의 혼합비는 2~50wt% 그리고 소결온도는 1300~1350°C로 변화 시켰다.

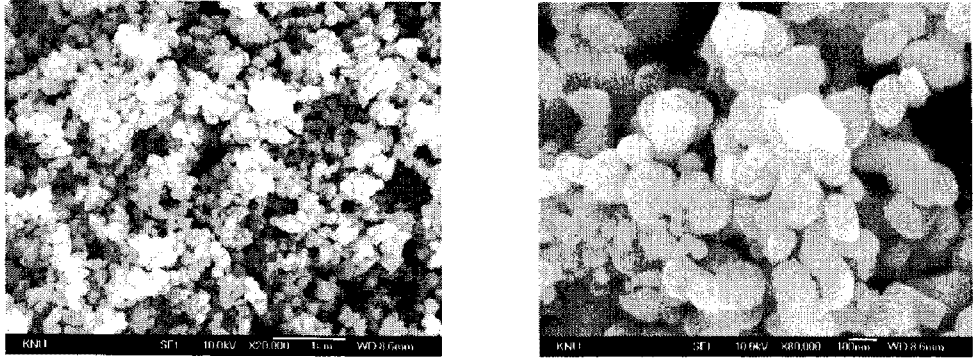


Fig.1 TiO<sub>2</sub> 분말 SEM 사진

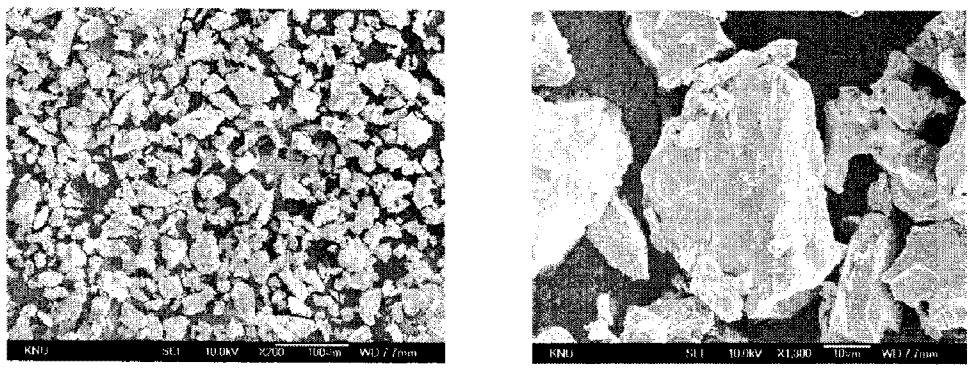


Fig.2 Ti 분말 SEM 사진

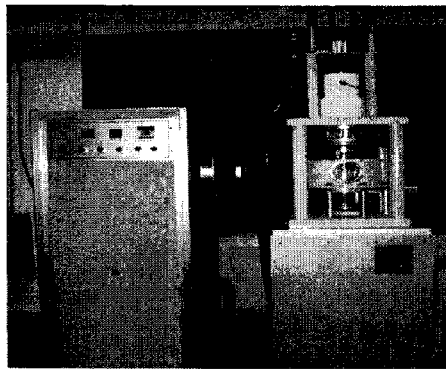


Fig.3 자기펄스 가압성형장치

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4 는  $TiO_2+Ti$  혼합 분말을 20mm 지름의 금형에 주입한 후 자기펄스 가압성형장치로 초기 성형체를 1300°C에서 2시간 동안 소결시킨 소결체의 형상과 표면상태를 나타내는 사진으로써 소결체 표면에서는 어떤 결함이나 균열도 관찰되지 않았다.

자기펄스 가압성형 장치로 0.7Gpa의 압력으로 성형하여 1300°C에서 2시간 동안 유지하였을 경우 Ti분말의 2~30wt%의 혼합비율변화에 따라 균열이 발생한 경우를 제외하고 수축률은 평균 약 10%로 나타났다 (Ti 2%, 4%, 6, % wt%일 때) 이와 같은 수축률은 기존의 일반공정보다 매우 낮은 값으로 치수정밀도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 5 는 자기펄스 가압성형장치로 0.7~1.7Gpa의 성형압력변화와 Ti분말의 혼합비율을 달리 하였을 때 나타날 수 있는 균열경향 및 형상변화를 나타내고 있다. Ti 함량이 2~6wt% 일 때 0.7Gpa 이상에서는 초기 성형시 균열이 발생하였으며, Ti의 함량이 증가함에 따라 성형압력도 점차 증가하여 10 wt% 이상에서는 1.2 Gpa 이상의 압력에서도 균열이 없는 성형체를 제조할 수 있었다. 그러나 1.2 Gpa 이상에서는 대부분 초기 성형 시 균열이 발생하였다. 이와 같은 결과는 세라믹재료만으로 압축 성형 시 매우 높은 압축력 때문에 성형체 내부에 과도한 탄성 에너지가 축적되고, 이러한 탄성에너지가 분말의 치밀화에 필요한 에너지를 초과하여 균열이 발생하지만, 금속분말을 첨가함으로써 압축성형 시 소성변형이 좀 더 용이하여 과도한 탄성에너지의 축적을 방지하는 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 5 에서 보여지는 바와 같이 소결과정에서는 Ti분말의 혼합 양이 증가함에 따라 균열경향 및 형상의 변화를 나타내고 있는데, Ti분말이 혼합비가 10 wt% 이상에서는 1300°C 이상의 높은 소결온도에 의해 성형체 내부의 Ti분말이 용융상태에 가까워 짐으로서, 소결체의 형상이 변형되거나 중심부 쪽으로 유동하여 균열을 일으키는 현상을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Ti분말의 혼합 양이 증가할수록 더 심하게 일어났다. 결론적으로 Ti 분말의 혼합양의 증가는 성형체의 성형성은 증가시키지만 10wt% 이상에서는 오히려 소결 시 변형이나 균열을 증가시키는 원인이 됨을 알 수 있었다.

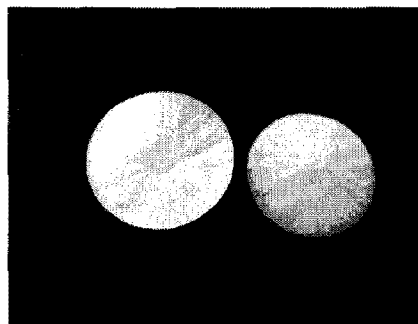
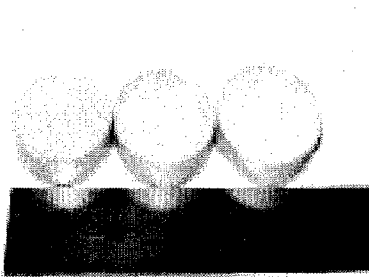


Fig. 4 소결된 시편의 형상 (무결함)

Fig. 5 소결전(왼쪽)과 후(오른쪽)에 형성된 결함들

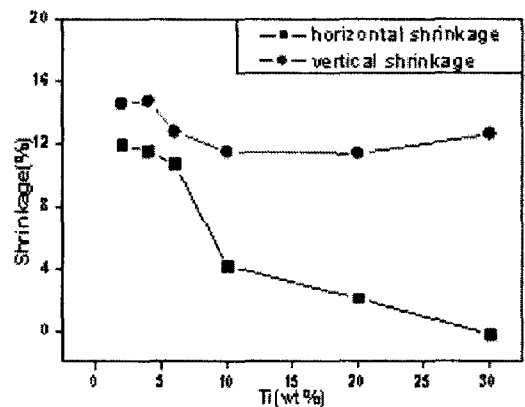
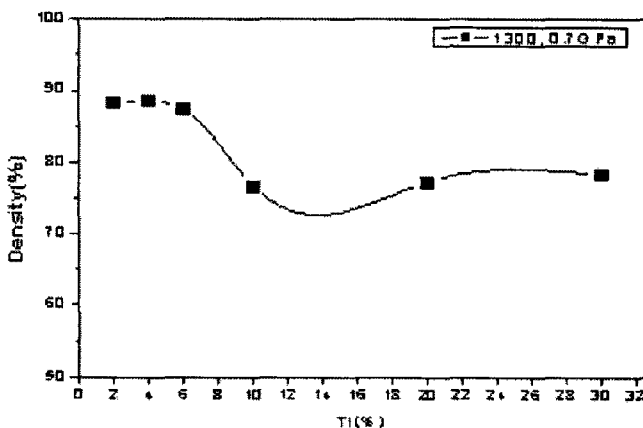


Fig. 6 Ti 함량에 따른 성형체 밀도 (압력: 0.7Gpa, 온도: 1300°C)

Fig. 7 최종 소결체의 가로 및 세로 수축률

결과적으로 0.7Gpa의 성형압력에서 Ti혼합분말이 2-6wt%일 때 변형 및 균열이 없는 소결체를 얻을 수 있었다. Fig. 6 은 1300°C, 성형압력이 0.7 Gpa인 소결체의 밀도 %를 나타내고 있다. 2-6 wt% 첨가된 시료에서는 평균적으로 88 %의 밀도를 나타냈으며, 4 wt% 첨가된 시료에서는 최고 밀도인 88.5%를 나타내고 있다.

Fig. 7 은 같은 조건에서 소결체의 수축률을 나타내는 그래프로서 평균적으로 10%의 가로 및 세로 수축률을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 앞서 말한 바와 같이 Ti금속분말의 성형성으로 인한 성형압력 증가 및 균열을 방지하는 효과는 있지만 소결과정에서 소결체의 변형이나 균열을 야기 할 수 있으므로 혼합비율을 10wt% 이내로 사용하여야 함을 알 수 있었다.

## 후기

“본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업의 일환인 ‘차세대 소재성형 기술개발 사업단’의 연구비 지원으로 수행되었습니다” 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 1) C. Qianwang, Q. Yitai, C. Zuyao, Z. Guien and Z. Yuheng, *Mater. Sci. Eng.*, B31, 261-163 (1995)
- 2) J.-H. Song, J.-S. Lee, I.-S. Park and D.-Y. Lim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 37, 625-631 (2000)
- 3) A. Kumpmann, B. Gnther and H.-D. Kunze, *Mater. Sci. Eng.*, A168, 165 (1993)
- 4) M.E. Wahburn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67(2), 356 (1998)
- 5) S.-C. Liao, K.-D. Pae and W.-E. Mayo, *Mater. Sci. Eng.*, A204, 152-159 (1995)
- 6) S. Zhao, X. Song, I. Zang and X. Liu, *Mater. Sci. Eng.*, A 473, 323-329 (2008)
- 7) C. C. Jia, H. Tang, X. Z. Mei, F.Z. Yin and X.H. Qu, *Mater. Lett.*, 59, 2566-2569 (2005)
- 8) B.H. Rabin, G.E. Korth and R.L. Williamson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2156 (1990)
- 9) S.J. Hong, G.H. Lee, C.K. Rhee, W.W. Kim and K.S. Lee, *Mater. Sci. Eng.*, A449-451, 401 (2007)
- 10) R. A. Andrievski, *Intern. J. Powder Met.*, 30, 59 (1994)
- 11) H.W. Lee, J.H. Lee, H.W. Jun and H. Moon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 37, 1072 (2000)