

자전연소반응에 의한 TiNi 다공체 합금 제조에 관한 연구

이상진 · 권대환 · 배승열 · 안인섭 · 김유영*

경상대학교 재료공학부, 공학연구원

*진주산업대학교 기계공학과

Fabrication of Porous TiNi Alloys by Self-propagating High-temperature Synthesis

Sang-Jin Lee, Dae-Hwan Kwon, Sung-Yeal Bae, In-Shup Ahn and You-Young Kim*

Division of Materials Science and Engineering & ERI

Gyeongsang National University, Chinju, Kyeongnam 660-701, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Chinju National University*

(Received 21 February 2002 ; Accepted form 26 March 2002)

Abstract In the present study, equiatomic porous TiNi shape-memory alloys have been successfully prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using elemental titanium and nickel powders. The porous TiNi alloys thus obtained have an open porous structure with about 64 vol.% porosity, and the pore size is about 1.8 mm. The effect of preheating temperature on the microstructure have been investigated. It is found that the pore size increases with increasing preheating temperature. Moreover, the preheating temperature was shown to have a significant effect on the microstructure of the SHS-synthesized porous TiNi shape memory alloys.

Keywords : Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Porous TiNi shape memory alloys.

1. 서 론

형상기억합금으로 주목받고 있는 TiNi는 기계적 성질 및 내식성이 우수하여 많은 관심을 받고 있는 재료 중의 하나이다. 형상기억 효과를 가진 합금은 지금까지 약 30종류 이상이 개발되어 왔지만 서로 다른 특성들을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 이런 합금들의 복잡한 제조 공정과 후처리 등 통상주조법의 단점을 해결하고자 최근에는 분말야금법을 이용한 자연연소 합성법으로 TiNi를 제조하려는 시도가 이루어지고 있으며, 상당부분에서 실용화되고 다양한 기술들을 통하여 연구 생산되고 있다. 자전연소 합성(Self-propagating High-temperature Synthesis)법은²⁾ 미세한 분말상의 반응물질을 잘 혼합하여 압축 성형한 후 성형체의 한쪽 끝에 텅스텐 필라멘트나 카

본리본 등의 저항열이나 아크 같은 적당한 열원을 이용하여 매우 짧은 시간동안 점화시키면 최초의 반응열에 의하여 연소파가 자체반응열에 의해 자발적으로 전파되면서 반응이 진행되는 것이다.

이것은 기존의 소결방법이나 진공용해 방법에 비해서 많은 에너지와 제조시간을 절약할 수 있어서 경제적이며, 생성물이 형성되는 동안 생성열에 의해서 매우 높은 온도로 올라가기 때문에 불순물이 휘발할 수 있어서 높은 순도의 생성물을 얻을 수 있고,³⁾ 다 품종 소량생산에 적합한 장점이 있다. 반응속도는 보통 0.1~15 cm/sec로 매우 빠르며 짧은 시간에 반응이 끝난 후 원료물질은 별도의 가공을 요하지 않고 목적했던 반응생성물로 생성된다. 또한 자전연소합성법에 의하여 제조될 수 있는 물질은 대략 200여 가지나 된다.⁴⁻⁷⁾

이와 같이 자전연소 반응기구는 매우 간단하지만 자전연소반응에 영향을 미치는 변수들은 많고 복잡하여 정확한 이론의 정립은 매우 힘든 편이다. 그러나 지금까지의 연구결과에 의하면, 반응조건들을 적당히 변화시켜 줌으로써 반응온도나 반응속도를 조정하는 것이 어느 정도 가능하다고 알려져 있다.⁸⁾

자전연소 반응시 시료의 내부에는 많은 기공을 함유하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이러한 기공의 발생 원인은 여러 가지가 있을 것이다. 첫째로는 반응 분말 성형체내에 존재하는 분말간의 공극이다. 대부분의 분말 성형체는 이론밀도의 40% 이상의 공극을 함유하고 있다. 따라서 이러한 공극이 합성되는 과정에서 소멸되어야 하는데, 반응시에 고체상의 골격(solid phase skeleton)등에 의하여 부피 수축이 억제되면, 이들이 기공으로 잔류하게 될 것이다. 두 번째로는 화합물 형성에 따른 부피 수축이다. 즉 원소 분말이 반응하여 화합물이 형성될 때, 부피가 수축하는데, 합성반응 과정에서 반응물의 부피 수축이 고상 골격등에 의하여 억제되면, 이들이 잔류 기공으로 남아서 재료내의 기공을 형성하게 된다. 마지막으로서는 반응 원소분말의 표면이나 내부에 흡착 또는 용해되어 있는 가스 성분 원소의 휘발이다. 즉 반응열에 의하여 가스 형성 원소가 증발되게 되는데, 이들이 외부로 빠져나가지 못하고 반응생성물의 내부에 포집되면 구형의 기공을 형성하게 된다.⁹⁾

SHS법으로 제조된 다공성 TiNi는 인체 뼈와 유사한 초탄성 거동을 나타내므로 인공 뼈로 사용이 가능할 뿐만 아니라, 마르텐사이트상을 형성시켜 주었을 경우 제진 특성이 우수하여 제진 재료로 사용이 가능하다. 경량이고 고강도이며 제진 특성이 좋은 재료를 만들기 위하여 TiNi에 Al을 용침시킬 필요가 있는데 1차적으로 TiNi를 기공이 큰 골격체로 만들 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 자전연소반응을 이용하여 TiNi 다공체 합금을 제조하고, 기공의 분포가 비교적 균일하고 큰 개기공이며 단상의 TiNi 화합물을 제조하고자 한다.¹⁰⁻¹²⁾

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 Ti과 Ni 분말은 미국 Cerac사의 제품을 사용하였으며, Table 1에 분말의 특징을 간략히 표기하였다. Ti-Ni분말을 50:50at.%로 칭량해서 혼합하였으며, 자전 연소 합성법을 이용하여 다공체 TiNi 금속간 화합물을 제조하였다. 분말의 혼합은 볼 밀링법을 이용하였으며, 볼 : 분말의 비는 10 : 1(ball : 1.5 Kg, 분말 : 150 g), 볼밀의 회전 속도는 150 rpm으로 고정하였으며, 밀링 시간은 10분에서 10시간까지 행하였다. 밀링 도중 분말의 산화를 방지하기 위하여 용기 내부는 Ar분위기로 하여 실험을 행하였다.

혼합한 분말을 지름 18 mm 높이 200 mm의 석영관에 채워 tapping하였다. Tapping한 분말은 SHS 반응장치에 장입한 후, 불활성 분위기를 유지하기 위하여 분당 5%의 Ar 가스를 흘려주었고, 예열 장치를 이용하여 시편을 예열하거나, 또는 예열하지 않은 상태로 점화시켜 화합물을 제조하였다. 이렇게 제조된 화합물은 얼음물에 쿨링하였다. 제조된 다공성 TiNi 내에 형성된 상들의 상분석과 상변태 거동을 조사하기 위하여 X선 회절시험을 하였으며, 분말입자들의 형태와 크기 및 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경과 광학 현미경 관찰을 행하였다. TiNi 다공체의 기공도는 밀도 측정기(density meter)로 측정하였으며, 압축강도는 만능재료시험기(UTM)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 볼밀링 시간에 따른 분말의 특성변화

그림 1은 본 연구에 사용된 Ti 및 Ni 원료 분말을 주사 전자현미경으로 관찰한 결과로서, Ti 분말의 평균입도는 약 30 μm로 불규칙한 형상임을 알 수 있으며, Ni 분말의 평균입도는 약 3 μm로 구형의 형태를 띠고 있음을 관찰할 수 있다. 그리고 Ni은 부분적으로 분말들이 서로 응집되어 있음이 관찰되었

Table 1. The characterization of powders

Powder	Condition	Mean size(μm)	Typical purity(%)	Melting point(°C)	Crystal structure	Density(g/cm ³)
Ti		30	99.5	1670	hcp	4.5
Ni		3	99.9	1455	fcc	8.845

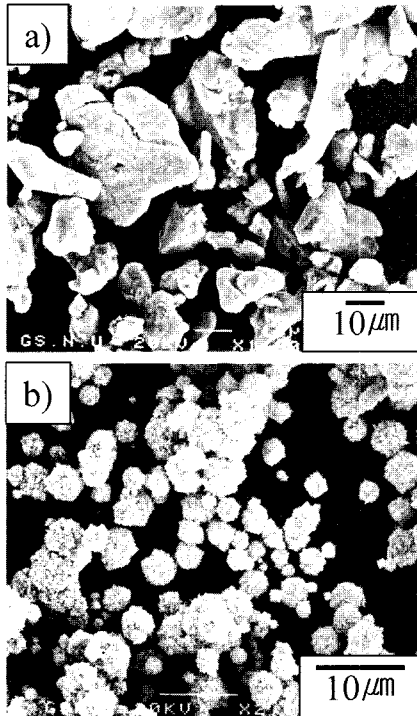


Fig. 1. SEM morphologies of raw powders.

다. 그림 2는 볼밀링 시간에 따라 제조된 분말의 미세조직 변화를 관찰하기 위해 광학현미경으로 관찰한 조직사진이다. 검게 부식된 부분이 Ni 분말로써 볼밀링 1시간까지는 별다른 변화를 관찰할 수 없었

으나 볼밀링 5시간에서 분말의 압점이 관찰되었으며, 볼밀링 10시간에서는 압점된 분말들의 비율이 점차 증가하고 있음이 관찰되었다. 그림 3은 볼밀링 시간 변화에 따른 분말의 입형 변화를 주사 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 10분 볼밀링 행하였을 때는 Ni 분말만이 서로 응집되어 있으며, 불균일한 분포를 보이고 있다. 30분 동안 볼밀링 행하였을 때는 Ti와 Ni 분말들이 서로 잘 응집되어 비교적 균일한 분포를 하고 있음을 관찰할 수 있다. 5시간 볼밀링을 행하였을 때는 분말의 압점 초기 상태의 형상을 나타내면서 큰 입자로 응집되어 있음이 관찰되어지며, 10시간 볼밀링 행하였을 때는 입의 방향 압점과 파괴가 반복되어 분말은 점차적으로 구형의 균일한 형태로 변해감을 관찰할 수 있었다.

3.2 고온자전연소합성 후 화합물의 특성변화

자전연소반응의 예열 온도에 따른 최적의 반응 조건을 찾기 위해서 10분 동안 볼밀링한 Ti-Ni 분말을 이용해 100°C에서 300°C까지 예열하여 TiNi 다공체를 제조하였다. 제조된 TiNi 다공체의 XRD 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보여주듯이 예열 온도 변화에 따른 XRD분석 결과 Ti_2Ni 및 $B_2(TiNi)$ 이외의 상은 관찰되지 않았으며, 예열 온도에 무관하게 XRD 피크가 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서 예열 온도는 자전연소반응시 상변화에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그림 5

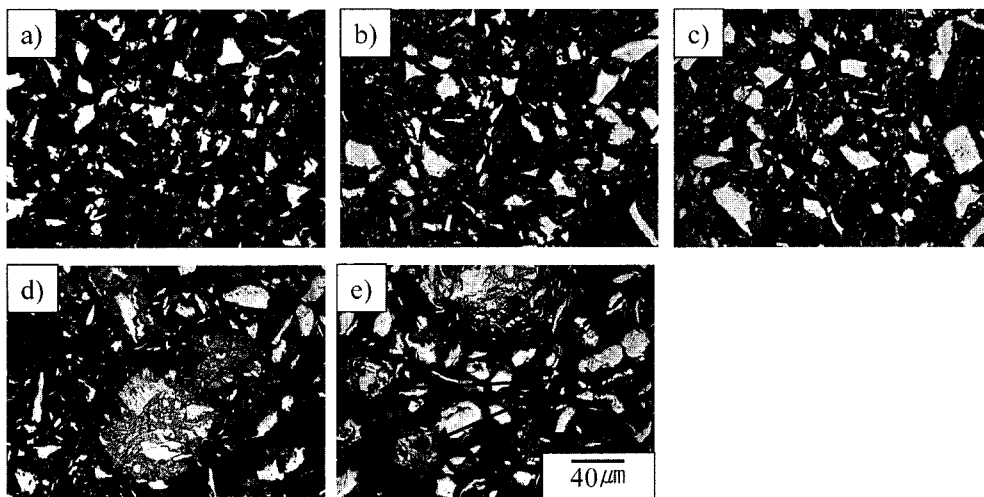


Fig. 2. Optical micrographs of Ti-Ni powders fabricated by ball milling with a rotating speed of 150 rpm. (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1 hr, (d) 5 hrs, (e) 10 hrs

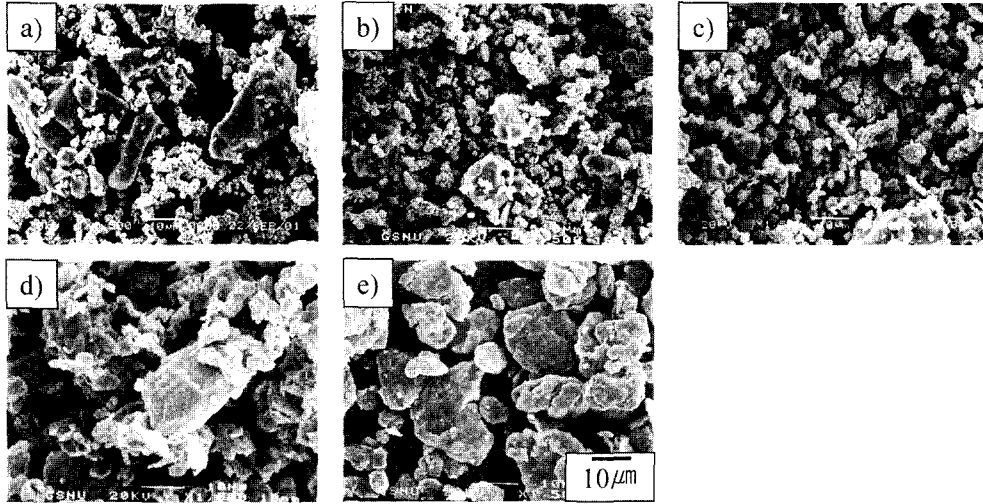


Fig. 3. SEM micrographs of Ti-Ni powders fabricated by ball milling with a rotating speed of 150 rpm. (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1 hr, (d) 5 hrs, (e) 10 hrs

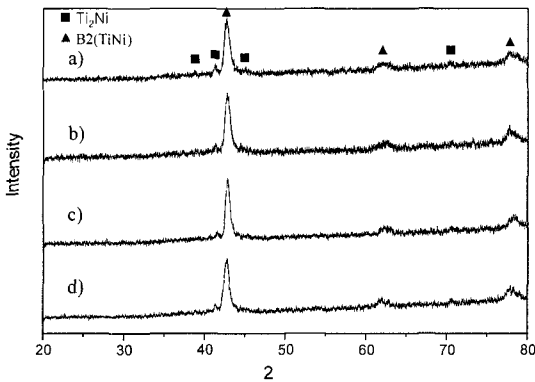


Fig. 4. XRD patterns of SHS specimen obtained at various preheating temperatures. (Ball milling time : 10 min) (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C

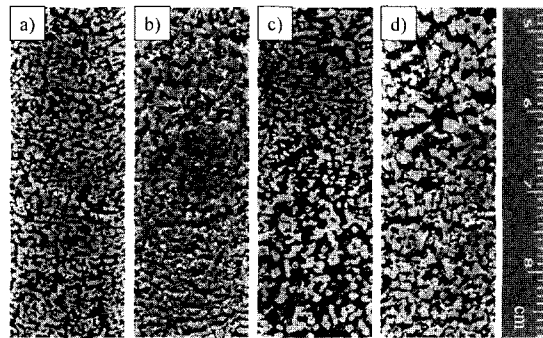


Fig. 5. Macrographs of SHS specimen obtained at various preheating temperatures. (Ball milling time : 10 min) (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C

는 Ti-Ni 분말을 10분 볼밀링을 행한 후 예열 온도에 따른 자전연소반응 시킨 시편의 거시 조직 사진이다. 그림 5(a)에서 보듯이 100°C로 예열했을 경우 기공의 분포는 비교적 균일하나 기공의 크기는 미세하였다. 그림 5(b), (c), (d)에서 보여주는 바와 같이 예열 온도가 증가함에 따라 기공의 크기는 점차 증가함을 관찰할 수 있는데, Ti와 Ni는 고상간의 합성반응으로, 예열 온도가 증가하게 되면 상호확산이 용이^{12,13)}하여, 커켄달 효과(Kirkendall effect)로 인한 부피의 감소로 인해 기공이 커진다고 사료되어진다. 그림 6(a)는 예열 온도변화에 따른 기공 크기의 변화

를 그래프로 나타낸 것이다. 그림 6(a)에서 보여주듯이 예열 온도가 증가함에 따라 기공의 크기는 증가하였으며, 300°C로 예열했을 경우 약 1.25 mm의 가장 큰 기공을 얻을 수 있었다. 이는 기존의 SHS에 관한 연구들에서 보고된 바와 같이 예열온도의 증가시키면 기공크기가 커진다는 사실과 일치하는 결과이다. SHS 방법을 이용하여 TiNi 금속간 화합물을 제조하였을 때 그림 6(b)에서 보여주는 바와 같이 시편의 개기공율이 65 vol.% 이상 관찰되었는데, 이와 같이 기공이 생성되는 이유는 여러 가지 복잡한 요인들이 존재할 것이지만 가장 큰 인자로는 점화에 의한 자체 반응 시 시편 내부에 존재하거나 또는 반응

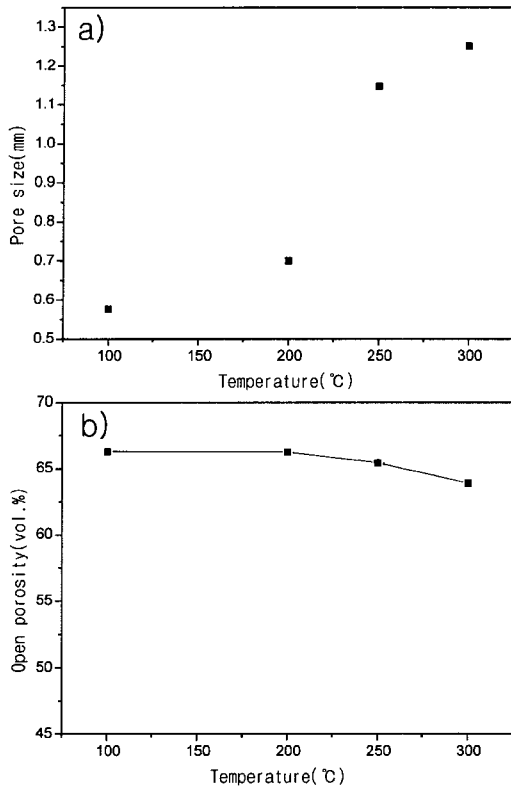


Fig. 6. Pore size (a) and open porosity (b) distribution of SHS specimen obtained at various preheating temperatures.

에 의해 발생된 가스가 빠른 반응속도로 인해 시료가 급랭되므로 시편 외부로 빠져나가지 못하여 존재하는 것과, 또한 반응시 융점이 낮은 Ni 입자가 Ti 입자로 확산이 일어나 Ni 입자가 존재했던 공간이 기공으로 전환되는, 즉 커켄달 효과 때문에 시편 전체에 기공이 존재한다고 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 개기공을

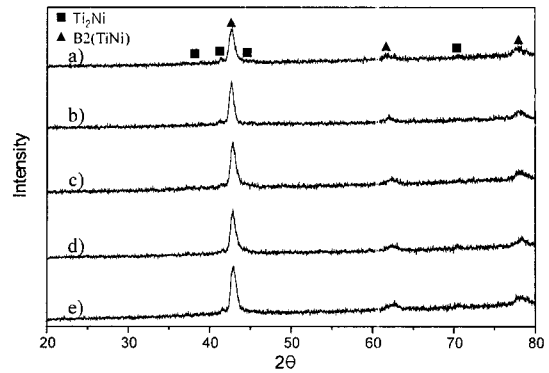


Fig. 7. XRD patterns of SHS specimen obtained at various ball milling times. (Preheating temperature : 300°C) (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1 hr, (d) 5 hrs, (e) 10 hrs

이 약간 감소하는 것은 예열 온도가 증가하게 되면 자전연소반응온도 또한 높아져 연소반응시 국부적인 액상의 존재로 인해 약간의 폐기공이 형성되었기 때문이라 사료된다.

그림 7은 예열 온도를 300°C로 고정시킨 후 볼밀링 시간에 따라 자전연소반응 시킨 시편의 X-선 회절 시험 결과이다. 회절 시험의 결과에서 알 수 있듯이 B₂(TiNi)상과 미량의 Ti₂Ni 상이 관찰되었으며, 볼밀링 시간에 관계없이 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 자전연소반응 시킨 고온의 시편을 쿨링하였으므로 상온에서 TiNi상이 그대로 존재하며, Ti₂Ni 상은 자전 고온 합성 반응에 의해서 생성되기도는 냉각되는 과정에서 상변태에 의하여 생성되었다고 사료된다. 따라서 그림 4와 7의 결과로 미루어 볼 때, 예열 온도와 볼밀링 시간은 자전연소반응시 상변화에는 커다란 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그림 8은 볼밀링 시간에 따라 제

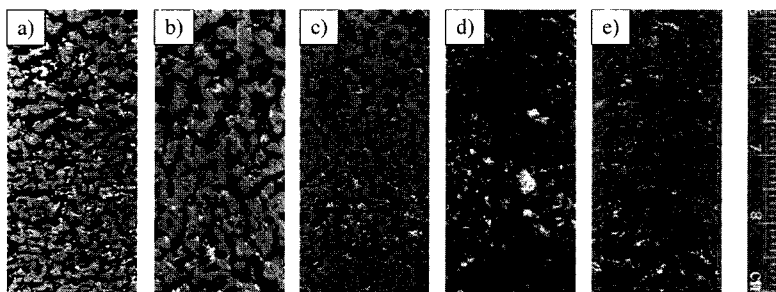


Fig. 8. Macrographs of SHS specimen obtained at various ball milling times. (Preheating temperature : 300°C) (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1 hr, (d) 5 hrs, (e) 10 hrs

조된 Ti-Ni 혼합 분말을 자전연소반응시킨 시편의 거시 조직 사진이다. 그림에서 보여주듯이 10분 불밀링 하여 제조한 시편은 기공 크기가 작으나, 30분 불밀링 한 후 제조된 시편은 기공이 커졌음을 관찰할 수 있었다. 이는 앞의 그림 3에서 보여주듯이 30분 동안 불밀링을 행하였을 경우는 분말들이 불규칙 형상으로 응집되어 tapping시 결립(bridging) 현상이 잘 일어나 조밀하게 충전되지 않아 기공이 커진 것으로 사료된다.¹⁵⁾

그러나 1시간 동안 불밀링 한 후 제조된 시편의 기공 크기는 작아짐을 관찰할 수 있는데, 이러한 결과 역시 그림 3에서 보듯이 응집되어 있던 분말들의 응집이 깨어져 작고 균일하게 분포되어, tapping시 조밀하게 충전되었기 때문이라 사료된다. 5시간 및 10시간 동안 불밀링 후 제조된 시편의 경우 기공의 크기는 크지만 폐기공으로 이루어져 있음을 관찰할 수 있다. 이는 5시간과 10시간 동안 불밀링을 하게 되면 압접에 의해 Ti-Ni의 층상 간격이 감소하여 확산이 보다 용이하게 되어, 빠른 연소 반응으로 인해 시편내부에 존재하는 가스가 미처 외부로 빠져나가지 못한 것과 비교적 큰 분말들이 자전연소 반응시 융해되었기 때문이라 사료된다. 그림 9는 예열 온도 300°C에서 불밀링 시간에 따른 기공 크기와 개기공율의 변화를 나타낸 것이다. 30분 동안 불밀링 행하였을 경우 약 1.8mm로 가장 큰 기공 크기를 나타내었으며, 전체적으로 개기공율은 50 vol.% 이상으로 관찰되었다. 특히, 불밀링 시간이 10분과 30분에서 개기공율이 약 64 vol.%으로 가장 높게 관측되었다.

그리고 불밀링 시간에 따라 개기공율은 점차 감소하였는데 이는 불밀링 시간이 증가하면 폐기공율이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 그림 10은 예열 온도 300°C에서 불밀링 시간에 따라 제조된 TiNi 다공체의 압축 강도를 측정된 결과이다. 불밀링 시간이 증가함에 따라 압축강도가 증가함을 관찰할 수 있는데, 이런 압축강도의 증가는 불밀링 시간이 증가하게 되면 분말들이 서로 압접되어 자전연소반응시 보다 확산이 용이하여 Ti와 Ni의 결합력이 증가하였기 때문이며, 국부적인 용융이 일어나면서 발생된 폐기공의 증가 때문이라 사료된다.

이는 30분 이상 불밀링 하면 그림 9(b)의 개기공률이 급격히 감소하는 것과는 일치하는 결과이다.

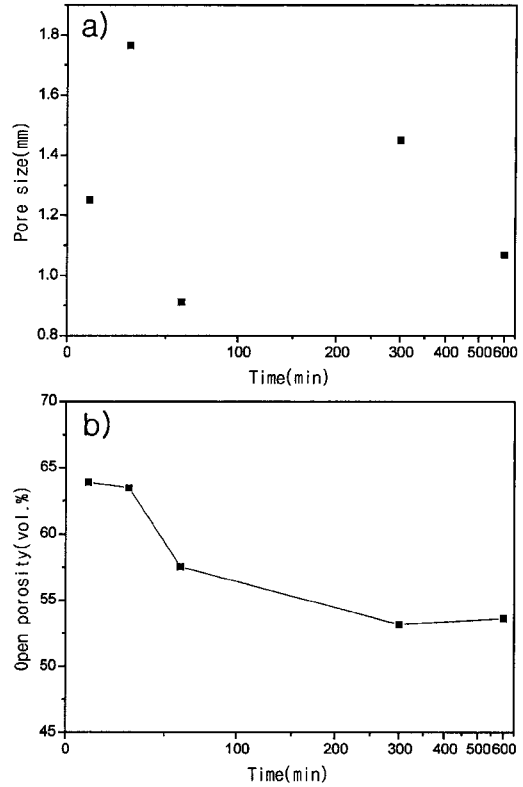


Fig. 9. Pore size a) and open porosity b) distribution of SHS specimen obtained at various ball milling times.

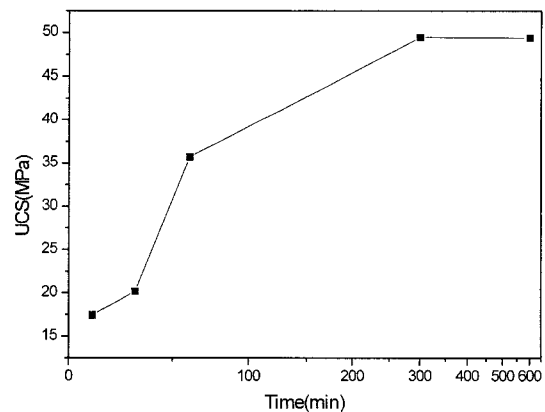


Fig. 10. UCS (Ultimate Compression Strength) for various ball milling times.

4. 결 론

자전연소반응에 의한 TiNi 다공체 합금의 제조에

서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불밀링 시간과 예열온도에 관계없이 균일한 상을 얻을 수 있었다.
2. 300°C로 예열했을 경우 크고 균일한 기공을 얻을 수 있었다.
3. 30분 불밀링을 했을 경우, 큰 기공과 높은 개기공도를 얻을 수 있었다.
4. 불밀링 시간이 증가할수록 압축강도는 증가하였다.

후 기

본 논문은 한국과학재단 목적기초연구(RO2-2000-00236(2000-1-301-005-3))에 의하여 수행되었으며 이에 심심한 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C. M. Wayman and K. Shimizu: Met. J, **6** (1972) 175.
2. J. F. Cider: Ceramic Eng. Sci, Proc., **3** (1982) 59.
3. M. Ouabdesselam and Z. A. Munir: J. Met, Sci., **22** (1987) 1799.
4. A. P. Hardt and P. V. Phung: Combustion and Flame, **21** (1973) 77~89.
5. A. P. Hardt and R. W. Holsinger: ibid., **21** (1973) 91.
6. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya: Dokl. Akad. Nauk. SSSR(Chem) **204** (1972) 429.
7. Z. A. Munir: "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Method", Ceramic Bulletin, **67** (1988) 342.
8. K. S. Yun, B. S. Yang: The effect of the addition of TiO₂ in the preparation of Al₂O₃-SiC composite powder by SHS Process., J. Kor. Met. & Mater, **12** (2002) 48.
9. 이승현: 고온 자전 합성법을 이용한 세라믹과 금속간 화합물의 합성 및 치밀화., Bulletin of the Kor. Ceramic Society., **12** (1997) 56.
10. S. Y. Bae and I. S. Ahn: Damping Properties of Al/NiTi Sintered Materials Using the NiTi Powders Fabricated by Mechanical Alloying., J. Kor. Inst. Met. & Mater, **35** (1997) 1375.
11. Y. C. Park: A Study on Properties of Al Radical Intelligent Composite Materials Using for TiNi., J. Kor. Inst. Met. & Mater, **35** (1997) 96.
12. B. Y. Li: A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys., Intermetallics **8** (2000) 881-884.
13. B. Y. Li, L. J. RONG, Y. Y. Li and V. E. Gjunter: Synthesis of Porous Ni-Ti Shape-Memory Alloys by Self-propagating High-temperature Synthesis., Acta mater. **48** (2000) 3895.
14. J. C. Jung: Fabrication of Intermetallic Compounds by Self-propagating High-temperature Synthesis., J. Kor. Inst. Met. & Mater, **35** (1997) 121.
15. 대한금속학회 저, 분말야금학, 희중당. (1994) 43.