CP-Ti 분말로부터 스파크 플라즈마 소결한 타이타늄의 미세구조와 기계적 성질에 미치는 소결 온도의 영향

조경식 · 송인범* · 장민혁 · 윤지혜 · 오명훈 · 홍재근^a · 박노광^a

금오공과대학교 신소재시스템공학부, ^a한국기계연구원 재료연구소 특수합금연구그룹

Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties for the Spark Plasma Sintered Titanium from CP-Ti Powders

Kyeong-Sik Cho, In-Beom Song*, Min-Hyeok Jang, Ji-Hye Yoon, Myung-Hoon Oh,
Jae-Keun Hong^a, and Nho-Kwang Park^a

School of Advanced Materials & System Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi, Gyungbuk, 730-701, Korea

^aSpecial Alloys Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Gyungnam, 641-831, Korea

(Received June 23, 2010; Revised August 18, 2010; Accepted September 3, 2010)

Abstract The evolution of sinterability, microstructure and mechanical properties for the spark plasma sintered (SPS) Ti from commercial pure titanium (CP-Ti) was studied. The densification of titanium with 200 mesh and 400 mesh pass powder was achieved by SPS at 750~1100°C under 10 MPa pressure and the flowing H₂+Ar mixed gas atmosphere. The microstructure of Ti sintered up to 800°C consisted of equiaxed grains. In contrast, the growth of large elongated grains was shown in sintered bodies at 900°C with the 400 mesh pass powder and the lamella grains microstructure had been developed by increasing sintering temperature. The Vickers hardness of 240~270 HV and biaxial strength of 320~340 MPa were found for the specimen prepared at 950°C.

Keywords : Commercial pure titanium, Spark plasma sintering, Densification, Microstructure

1. 서 론

현대의 항공우주, 자동차, 바이오, 전자 및 에너지 산업은 지속적으로 운영비용을 최소화 하는데 노력하고 있다. 이를 위한 효과적인 방법 중 하나는 구조용 재료의 질량을 감소시키는 것인데, 경량 금속인 타이타늄과 그 합금은 재료 선택의 주 소재가 되고 있다. 타이타늄의 우수한 비강도(strength(σ)-to-density(ρ) ratio) 특성뿐만 아니라 내부식성, 생체적합성 및 비용 효율성으로 인해 널리 사용되고 있다. 이로 인해 타이타늄 소재 요구가 증가하면서, 벌크 타이타늄의 생산공정에도 관심이 집중되고 있다[1-5].

일반적으로 타이타늄은 Kroll process[6], Hunter process[7] 및 Armstrong process[8]에 의해 원광석으로부터 스펀지 형태의 금속으로 변환하고, 이를 재용해 하여 타이타늄 잉곳을 생산한다. 타이타늄 잉곳은 주조, 단조, 압출, 압연 등의 공정을 통하여 여러 가지 제품으로 제작할 수 있는 모재가 된다. 하지만, 타이타늄은 용점(1668°C)이 높고, 고온에서 일반 분위기 가스(O₂, N₂, H₂ 등)의 고용도가 높아 진공에서 특수한 장치를 이용하여 제련, 정련, 용해 등의 공정으로 제조되어야만 한다. 이는 공정의 복잡성을 가져오며, 고가의 장비를 필요로 하며, 고도의 기술도 요구되므로 소재의 가격을 상승시켜 타이타늄이 가진 여러 가지 장점

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-478-7764; E-mail : ibsong@kumoh.ac.kr]

에도 불구하고 널리 사용되어 오지 못했다[9-13].

이러한 벌크 타이타늄 제조의 어려움을 극복하기 위한 공정으로 상대적 저비용 기술인 분말야금법을 이용할 수 있다. 진공 또는 불활성 분위기에서 분말 야금법으로 제조한 벌크 타이타늄은 여러 성형 공정에 적용될 수 있는 또 하나의 모재가 될 수 있다.

현재까지 수행된 상업용 순수 타이타늄(CP-Ti, commercial pure titanium) 분말의 소결 연구에 의하면, 치밀화 하려면 1200~1400°C의 고온에서 24~48 h의 장시간 소결이 요구된다. 그리고 Ti는 882°C에서 α 상의 hcp에서 β 상의 bcc로 상전이 하며, 다른 4B족 원소들과 마찬가지로 서로 다른 충전구조에 의한 확산계수 차이가 변칙적인 확산 거동을 일으킨다[14-16]. 순수 타이타늄 내의 불순물 또한 상전이 온도와 확산 거동에 영향을 주어 변칙적 확산 거동을 야기 시킨다. 또한 순수 타이타늄의 분말 표면에 항상 존재하는 산화 막은 치밀화를 억제한다[17-18]. 이와 같은 점에 의해 순수 타이타늄을 치밀하게 소결하는데 어려움을 주며 제조이력 소재의 물리적 특성에 결정적인 역할을 한다[19].

스파크 플라즈마 소결(SPS: spark plasma sintering)은 기계적으로 가압하는 분말압분체 입자 사이에 pulse 전류를 주어 순간적인 스파크 플라즈마를 열원으로 하는 초 신속 활성 치밀화를 이루는데, 분말입도, 가압력, 소결온도·시간, 분위기와 같은 주요 공정 변수 조절에 의해 미세 결정립 근간의 미세구조를 갖는 벌크 소재의 제조가 가능하다[20-26]. SPS 공정으로는 고 전류 방전에 의해 생성되는 플라즈마의 가압 충격(pressure impact)으로 Ti의 소성유동(plastic flow) 및 압착되어 서로 접촉된 입자 표면의 산화물 막을 국부적으로 용해시킬 수 있어 Ti의 소결에 효과적인 방법으로 생각할 수 있다.

타이타늄의 SPS 공정은 주로 생체재료에 이용하기 위해 다공질 소재를 제조하는데 적용하였다. Oh 등은 플라즈마 회전전극법으로 제조한 구형 분말을 스파크 플라즈마 소결하여 5-26%의 기공률을 갖는 다공질 소결체를 제조하였고[27], Nicula 등은 Ti 혹은 Ti 합금을 유성구 볼밀에 의해 약 10 μm 크기로 미분화시킨 분말로부터 SPS 공정에 의해 다공질체 제조를 연구하였으며[28], 최근에 Ibrahim 등은 1 μm 이하로 미분화 시킨 Ti와 Ti5Mn 분말을 750°C 혹은 1000°C 온도의 SPS 공정으로부터 20-55% 기공률의 다공질체 제조를 보고하였다[29]. SPS 공정으로

부터 치밀한 Ti 소재를 제조한 연구는 Handtrack 등에 의해 보고되었는데, 고에너지 볼밀로 64시간 분쇄하여 30-100 nm의 크기로 미분한 Ti(혹은 Si 분산 강화 Ti) 분말을 80 MPa과 700°C에서의 SPS 공정으로부터 치밀한 타이타늄 소재를 제조하였다[24].

본 연구에서는 경제성과 생산성을 고려하여 미분화 공정을 적용하지 않고 간단히 분급(sieving)한 CP-Ti 분말로부터 SPS 공정으로 치밀한 벌크 타이타늄 소재의 제조 조건에 대하여 연구하였다. 200 mesh와 400 mesh를 전통한 두 가지 입도의 CP-Ti 분말로부터 가압 및 가열 동시 공정인 SPS에 의해 소결체를 제조하고 온도에 따른 밀도, 미세구조 및 기계적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2가지의 입도의 CP-Ti 분말로부터 스파크 플라즈마

(a)

(b)

Fig. 1. SEM micrographs of (a) -200 mesh and (b) -400 mesh CP-Ti powders.

Table 1. Chemical composition of -200 mesh and -400 mesh CP-Ti powders

Components	Content (wt%)	
	-200 mesh powder	-400 mesh powder
Ti	99.5% up	99.5% up
Fe	0.06	0.06
Ni	0.05	0.05
Cr	0.03	0.03
Mn	0.01	0.01
C	0.008	0.008
Cd	N.D.	N.D.
Pb	N.D.	N.D.

마 소결하였다. 출발원료는 각각 순도 99.5% 이상의 200 mesh와 400 mesh 통과 타이타늄 분말(K-200, K-400 Se-Jong Materials Co., LTD. Korea)이었다. 그림 1에서 보이는 바와 같이 분말은 수 μm 에서 수십 μm 의 크기이고 불규칙 다면체 형상이다. 표 1에 나타낸 바와 같이 Fe, Ni, Cr, Mn 및 C가 미량 함유되어 있다. 그림 2에는 각각의 CP-Ti 분말을 입도 분석한 결과이며, 이로부터의 크기 분석은 표 2에 나

Table 2. Particle size characters of -200 mesh and -400 mesh CP-Ti powders

CP-Ti Powder	Vol. Weighted Mean Size (μm)	Vol. Size (μm)		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
-200 Mesh	35.7	11.5	30.6	67.9
-400 Mesh	19.6	9.9	18.1	31.7

Fig. 3. Schematic diagram of spark plasma sintering apparatus.

타내었는데, 200 mesh와 400 mesh 진통한 CP-Ti 분말의 평균 크기는 각각 30.6 μm 와 18.1 μm 이다. 두 가지 입도의 CP-Ti 분말을 그림 3의 모식도에

Fig. 2. Particle size distributions of (a) -200 mesh, (b) -400 mesh CP-Ti powders.

보이는 스파크 플라즈마 소결 장치(SPS-1050, Sumitomo Coal Mining Co. Japan)에서 직경 20 mm, 두께 약 5 mm 크기의 원형 pellet으로 소결하였다. 각각의 분말을 graphite 몰드에 장입, 10 MPa로 가압하고 4% H_2 +96%Ar 혼합가스를 1000 CC/min로 흘려주며, 100°C/min의 빠른 속도로 승온하여 750~1100°C 범위에서 50°C 간격의 소결 온도에서 10분간 유지하고, 노냉 하는 SPS 공정 조건으로 행하였다.

입도 별 타이타늄 분말에 대한 SPS 공정온도 별 소결체 시편의 소결성, 미세구조 및 기계적 특성을 분석하였다. 밀도는 아르키메데스 법으로 부피밀도를 측정하고 이론 값(4.507 g/cm³)과의 상대밀도, 결정상은 X-선 회절 분석기(AXS D5005, Bruker, Germany)를 이용하여 Co-K α , 2 θ 범위 20~100°에서 분석하였다. 미세구조는 시편을 다이아몬드 페이스트로 연마하고, 5 mL KOH(40%)+5 mL H₂O₂+20 mL H₂O의 부식액에 60°C에서 30분간 유지하여 전계 방출 전자현미경(JEOL, 6500F, Japan)에 의해 관찰하였다. 경도는 비커스 미소경도기(Model AVK-CO, Akashi, Japan)로 9.8 N의 하중으로 경면 시편을 압입하고 대각선 길이를 측정하여 계산하였으며, 강도는 만능시험기(US/4468, Instron, USA)를 이용하여 시편형상을 고려하고 균열의 방향에 상관없이 정확하게 측정할 수 있는 ball-on-3 ball 시험에 의해 2축 강도를 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성

그림 4는 CP-Ti 입도 별 분말을 10 MPa에서 750~1100°C 범위에서 까지 스파크 플라즈마 소결한 벌크재 Ti의 상대밀도를 나타낸 그림이다. 상대밀도는 소결온도가 상승함에 따라 급격히 증가하여 950°C 이상의 온도에서는 98% 이상 밀도를 갖는 벌크재 Ti로 치밀화가 되는 것을 알 수 있다. CP-Ti 분말을 소결에 의해 치밀화 하려면 1200~1400°C의 고온에서 24~48 h의 장시간 소결이 요구되는 일반 소결법[18]에 비해 SPS 공정의 소결에서는 200~400°C 낮은 온도에서 치밀화 되었다.

출발분말의 입자크기 차이는 소결구동력 차이를 일으켜 미세한 분말이 소결속도가 큰 것이 일반적이다.

Fig. 4. Change in relative density of the titanium sintered with -200 mesh and -400 mesh CP-Ti powders.

Fig. 5. XRD patterns of (a) CP-Ti powder with -400 mesh and the titanium sintered at (b) 900°C, (b) 950°C and (d) 1000°C.

-400 mesh 분말이 -200 mesh 분말보다 치밀화가 시작되는 온도(750~900°C)에서 소결속도가 상대적으로 크며 완전밀도에 도달하는 온도가 상대적으로 낮은 경향을 볼 수 있지만, 950°C 이상 온도에서 소성한 최종 소결체의 밀도는 크게 차이가 없는 것으로 나타났다.

그림 5는 -400 mesh 분말과 이 분말을 900~1000°C에서 스파크 플라즈마 소결한 시편의 결정상을 X-선 분석을 통하여 나타낸 것이다. 원료분말은 α 상 Ti임을 확인할 수 있으며, 1000°C 온도까지의 스파크 플라즈마 소결에 의해서도 상의 변화가 일어나지 않음을 관찰할 수 있다. 일반적으로 순수 Ti는 상온에서 갖는 α 상이 883°C에서 β 상으로 전이되며, 순도 및 다른 조건에 의해 상전이 온도가 변화하는 것으로 알

려져 있다. 본 연구에서 1000°C 이하에서는 상변화가 일어나지 않는데, 일반적인 열처리 공정과는 달리 스파크 플라즈마 소결의 경우 승온공정에서부터 최종 소결이 이루어지기 까지 매우 단시간(약 20 분 이내)과 가압하는 공정 환경이 상변화 없이 초기 분

말의 α 상을 유지하면서 치밀화가 이루어진 것으로 판단된다[14].

3.2. 미세구조

그림 6과 그림 7에는 입도가 다른 CP-Ti 분말을 Ar-

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fig. 6. SEM microstructures of the titanium sintered at (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C and (f) 1050°C using CP-Ti powder with -200 mesh.

H₂ 분위기에서 10 MPa의 압력을 주면서 800~1050°C 범위에서 SPS 소결한 시편의 미세구조의 변화를 나타내었다.

CP-Ti 분말의 표면이 거친 다면체 형상이 온도가 상승함에 따라 분말 간에 목(neck)을 형성하고 소결

이 진행됨에 따라 입자의 성장이 일어나면서 등축상 입자가 형성되고, 치밀화가 거의 진행되는 고온에서는 등축상 입자가 길게 성장하여 aspect ratio가 큰 입자로 변화하고 있다. 이러한 치밀화와 입자 형상 변화는 초기 CP-Ti 분말의 입도에 따라 차이가 있음

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Fig. 7. SEM microstructures of the titanium sintered at (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C and (f) 1050°C using CP-Ti powder with -400 mesh.

Fig. 8. Change in Vickers hardness of the titanium sintered with -200 mesh and -400 mesh CP-Ti powders.

을 알 수 있다. 출발입자의 크기가 작은 -400 mesh 분말의 경우는 -200 mesh 분말에 비해 소결 초기인 800°C의 온도에서 소결에 의한 분말의 합체가 많이 된 것을 그림 7(a)와 그림 6(a)의 미세구조에서 비교할 수 있다. 이때의 입자 형상은 등축상 결정립(equiaxed grain)이다. 950°C에서 스파크 플라즈마 소결한 그림 7(c) 시편과 그림 6(c) 시편을 비교하면 -400 mesh 출발분말 소결체는 등축상 결정립이 길게 성장하는 결정립으로 변화되기 시작하고, -200 mesh 출발분말 소결체의 이러한 변화를 볼 수 없다. 1000°C 이상의 온도에서 소결한 시편의 경우는 출발 CP-Ti 분말의 입도에 관계없이 기공이 거의 없고 완전 치밀화가 이루어졌으며 등축상 결정립은 사라지고 일정한 방향성을 가지고 100 μm 이상으로 길게 성장한(elongated) 혹은 lamella 결정립이 발달된 미세구조를 구성하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 CP-Ti 출발분말의 입도가 작으면 SPS 온도 상승에 따른 치밀화가 빨리 일어나고 등축상에서 길게 자라는 결정립의 형상 변화도 빠른 것을 볼 수 있다.

그림 5의 900~1000°C 소결체 결정상 분석에서 α -Ti 상이 변화 없이 유지되고 있어, SPS 공정에서의 기계적 가압 및 플라즈마 충격 가압의 에너지가 축적되어 β -Ti 상으로의 상전이 전에 α -Ti 결정립의 재결정화(recrystallization)와 결정립 성장으로 길게 자란 입자가 발달된 것으로 보인다[13-14].

3.3. 기계적 성질

그림 8은 750~1100°C에서 스파크 플라즈마 소결

Fig. 9. Change in strength of the titanium sintered with -200 mesh and -400 mesh CP-Ti powders.

하였을 때 온도에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. -200 mesh와 -400 mesh 분말 모두 소결온도가 750°C에서 1100°C로 증가함에 따라 경도는 일반적으로 증가한다. CP-Ti 분말의 소결 시 경도는 상대밀도의 증가(그림 3)와 미세구조적 치밀화의 증진(그림 6과 7)에 따라 증가하는 경향을 보인다.

경도는 -200 mesh와 -400 mesh 분말의 소결체 모두 1100°C에서 최대인 279 HV와 288 HV를 각각 갖는다. 상업용 CP-Ti 분말을 950°C 이상의 SPS 공정으로 치밀화 시킨 소결체의 경도는 상업용 Ti 소재의 일반적인 경도 150~200 HV[5, 13]보다 최소한 25~40% 높은 값을 보인다.

그림 9는 CP-Ti 분말을 750~1100°C에서 스파크 플라즈마 소결하였을 때 온도에 따른 강도변화를 나타낸 것이다. -200 mesh 분말을 900°C에서 소결한 시편까지는 강도가 증가하는 경향을 보이다가 900°C 이후로는 감소하고, -400 mesh 분말 소결체 역시 950°C에서 최대 강도를 갖고 소결 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 각각의 분말에서 950°C와 1000°C에서 소결된 시편의 밀도와 미세구조 변화와 관련성을 갖는다. Ti 소결체의 밀도가 증가함에 따라 강도가 상승하여 강도가 최대 값을 나타내고, 이후 강도가 감소하는 것은 결정립이 길게 성장하여 크기 증가에 따른다. 따라서 강도에 영향을 주는 인자는 치밀화 되지 않은 경우는 밀도의 영향이 크고, 치밀화가 완성되면 결정립 크기의 영향을 크게 받는 것을 확인할 수 있다. -200 mesh 분말의 스파크 플라즈마 소결한 Ti 소결체에서 최대강도는 327 MPa이고, -400

mesh 분말 소결체의 경우는 342 MPa이었다.

4. 결 론

200 mesh 및 400 mesh 통과 CP-Ti 분말을 H₂-Ar 분위기에서 10 MPa의 압력으로 750~1100°C 범위에서 스파크 플라즈마 소결한 타이타늄의 소결성, 미세구조 및 기계적 특성에 대해 고찰하였다. 분말입도에 따라 소결성의 차이를 보이며 950°C 이상의 소결온도에서는 98% 이상의 밀도가 달성되어 기존의 소결에 비해 200~400°C 낮은 온도에서 치밀화 되었다. CP-Ti 분말의 α -Ti 결정상은 가압을 수반하는 스파크 플라즈마 소결 시 1000°C까지의 온도에서도 상변화 없이 유지되었다. CP-Ti 분말의 표면이 거친 다면체가 스파크 플라즈마 소결이 진행됨에 따라 입자의 성장이 일어나면서 등축상 입자(equiaxed grain)가 형성되며 치밀화가 진행되고, 고온에서는 등축상 입자가 길게 성장한 입자(elongated grain)로 변화한다. CP-Ti 출발분말의 입도가 작으면 SPS 온도 상승에 따른 치밀화가 빨리 일어나고 등축상에서 길게 자라는 결정립의 형상 변화도 빠른 것을 볼 수 있다. 미분화 공정 없이 간단히 분급한 CP-Ti 분말로부터 적정 조건의 스파크 플라즈마 소결에 의해 경도 240~270 HV, 강도 320~340 MPa의 기계적 특성이 우수하고 치밀한 Ti를 제조하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] F.-K. Chen, K.-H. Chiu: J. Mater. Proc. Tech., **170** (2005) 181.
- [2] M. J. Tan, X. J. Zhu and S. Thiruvarduchelvan: J. Mater. Proc. Tech., **191** (2007) 202.
- [3] N. Bozzolo, N. Dewobroto, H. R. Wenk and F. Wagner: J. Mater. Sci., **42** (2007) 2405.
- [4] G. Hussaina, L. Gaoa, N. Hayath, Z. Cui, Y.C. Pang and N.U. Dard: J. Mater. Proc. Tech., **203** (2008) 193.
- [5] N. Poondla, T. S. Srivatsan, A. Patnaik and M. Petraroli: J. Allo. Comp., **486** (2009) 162.
- [6] W. E. Kroll: Trans. Am. Electrochem. Soc., **78** (1940) 35.
- [7] M. A. Hunter: J. Am. Chem. Soc., **32** (1910) 330.
- [8] D. R. Armstrong, S. S. Borys and R. P. Anderson: U. S. Pat. 5,779,761 (1998).
- [9] D. Apelian and C. H. Entekin: Int. Meter. Rev., **31** (1986) 77.
- [10] R. Knight, R. W. Smith and D. Apelian: Int. Meter. Rev., **36** (1991) 221.
- [11] Y. T. Lee and D. G. Lee: Mech. and Mater., **20** (2008) 102.
- [12] N.-K. Park, J. K. Hong, J. H. Kim and J. T. Yeom: Trends Met. Mater. Eng., **23** (2010) 24 (Korean).
- [13] Y. B. Chun, S. H. Yu, S. L. Semiatin and S. K. Hwang: Mater. Sci. Eng., A **434** (2006) 294.
- [14] Y. Mishin and C. Herzig: Acta Mater., **48** (2000) 589.
- [15] V. V. Dabhade, T. R. Rama Mohan and P. Ramakrishnan: Mater. Sci. Eng., A **452-453** (2007) 386.
- [16] I. Lonardelli, N. Gey, H. R. Wenk, M. Humbert, S. C. Vogel and L. Lutterotti: Acta Mater., **55** (2007) 5718.
- [17] T. Watanabe and Y. Horikoshi: Inter. J. Powder Met. Powder Tech., **12** (1976) 209.
- [18] K. Asaoka, W. H. Lee, D. K. Kim and R. A. Kopczyk: J. Biomed. Mater. Rev., **19** (1985) 699.
- [19] B. B. Panigrahi, M. M. Godkhindi, K. Das, P. G. Mukunda and P. Ramakrishnan: Mater. Sic. Eng., A **396** (2005) 255.
- [20] M. Tokita: J. Soc. Powder Tech. Japan, **30** (1993) 790.
- [21] N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita: J. Ceram. Soc. Japan, **103** (1995) 740.
- [22] H.-K. Lee, S. W. Lee and K.-S. Cho: J. Kor. Powder Metall. Inst., **12** (2005) 70.
- [23] K.-S. Cho, K.-S. Lee, H.-K. Lee, S. J. Lee and H.-J. Choi: J. Kor. Ceram. Soc., **42** (2005) 567.
- [24] D. Handtrack, F. Despang, C. Sauer, B. Kieback, N. Reinfried and Y. Grin: Mater. Sic. Eng., A **437** (2006) 423.
- [25] K.-S. Cho, Z. A. Munir and H.-K. Lee: J. Ceram. Proce. Res., **9** (2008) 500.
- [26] K.-S. Cho, H.-K. Lee and S. W. Lee: J. Kor. Powder Metall. Inst., **17** (2010) 13.
- [27] I.-H. Oh, H.-T. Son, S.-H. Chang, H.-M. Kim, K.-Y. Lee, S.-S. Park and H.-Y. Song: J. Kor. Inst. Met. Mater., **44** (2006) 441.
- [28] A. Ibrahim, F. Zhang, E. Otterstein and E. Burkel: Material and Design, **32** (2011) 146.