전기방전소결을 이용한 Ti-Ni-Zr 준 결정상의 상변화 연구와 Ti, W 다공체 제작

조재영 · 송기안 · 이민하^a · 이효수^a · 이원희 · 김기범*

세종대학교 신소재공학과, ^a한국생산기술연구원

Phase Transformation of Ti-Ni-Zr Icosahedral Phase and Fabrication of Porous Ti and W Compacts using Electro-Discharge Sintering

J. Y. Cho, G. A. Song, M. H. Lee^a, H. S. Lee^a, W. H. Lee and K. B. Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Gwangjin-gu,
Gunja-dong, 143-747 Seoul, Korea

^aAdvanced Materials Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),
Dongchon-dong, Yeonsu-gu, 463-130 Incheon, Korea

(Received February 28, 2011; Revised March 11, 2011; Accepted March 29, 2011)

Abstract Electro-Discharge Sintering (EDS) employs a high-voltage/high-current-density pulse of electrical energy, discharged from a capacitor bank, to instantaneously consolidate powders. In the present study, a single pulse of 0.57-1.1 kJ/0.45 g-atomized spherical $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ powders in size range of 10~30 and 30~50 μm consisting of β -(Ti, Zr) and icosahedral phases were applied to examine the structural evolution of icosahedral phase during EDS. Structural investigation reveals that high electrical input energy facilitates complete decomposition of icosahedral phase into C14 laves and β -(Ti, Zr) phases. Moreover, critical input energy inducing decomposition of the icosahedral phase during EDS depends on the size of the powder. Porous Ti and W compacts have been fabricated by EDS using rectangular and spherical powders upon various input energy at a constant capacitance of 450 μF in order to verify influence of powder shape on microstructure of porous compacts. Besides, generated heat (ΔH) during EDS, which is measured by an oscilloscope, is closely correlated with powder size.

Keywords: Powder metallurgy, Porous compact, Quasicrystals, Electro discharge sintering

1. 서 론

현대과학기술이 발전함에 따라 다공체는 환경소재, 화학, 바이오 및 전자소재 등 그 응용분야가 점차 증가하고 있다. 따라서, 나노 또는 마이크로 크기의 기공을 갖는 다공체에 대한 관심은 공업적인 응용 또는 학문적인 관점에서 꾸준히 지속되어 오고 있다. 기공크기가 0.4~100 nm의 크기를 갖는 다공체의 경우는 2차 전지의 전극 또는 환경정화용 필터 등 부품의 효율을 크게 증가시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 나노 기공 다공체 기술은 미세조직 및 표

면 특성제어 기술의 개발을 통하여 에너지 환경, 정보 및 전자산업 등에 획기적인 응용이 가능한 주목되는 첨단 기술이다. 다공체는 특성에 따라 구조용 소재 및 기능성 소재 응용분야로 구분할 수 있다. 폐기공을 갖는 경우 경량소재, 에너지 흡수재, 단열재 등 구조용 소재로서 응용 될 수 있는 반면, 개 기공을 갖는 다공체의 경우는 높은 비표면적을 요구하는 필터나 촉매 등의 기능성 소재등의 다양한 분야에 적용할 수 있다[1].

전기방전소결장치(Electro-Discharge Sintering)는 축전지에 저장되어 있는 전기에너지를 100~300 μs 의

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3408-3690; E-mail : kbkim@sejong.ac.kr]

매우 짧은 시간 동안 방전시켜 시편 내부에 저항 열을 유발하여 소결을 하는 장치이다[2, 3]. 이때 양 전극에 고전압이 발생하고 많은 양의 전류가 흐르게 된다[4, 5]. 전기방전소결장치의 모식도는 그림 1에 나타내었다[6]. 전기방전소결법은 분말에 압력을 가하는 성형공정 없이 소결이 진행되기 때문에 최종 성형체의 치밀화에는 불리하지만 다공체를 제조함에 있어서는 유리한 공정이라 판단된다. 또한 짧은 시간 내에 소결이 완료되므로 neck의 형성과 성장이 억제되어 다공체 제조에 유리할 것으로 사료된다. 하지만, 이러한 전기방전소결공정에 대한 연구가 활발히 진행되지 않아 다양한 재료, 분말의 형상 등과 같은 다양한 인자들이 다공질 성형체 제조에 미치는 영향에 대한 정보가 부족한 상황이다.

최근, 준 결정상의 특이한 물성 때문에 다양한 합금 계에서 준 결정상의 형성에 대한 활발한 연구가 되고 있다[7-10]. 특히, Ti-Ni-Zr 합금 계의 준 결정상의 구조적 특징으로 인한 뛰어난 수소 저장 능력은 이러한 합금계가 상당한 주목을 받도록 하였다[11, 12]. 하지만 대부분의 Ti-Ni-Zr계 준 결정상은

급속냉각 공정을 이용하여 제작되었으며, 이는 준 결정상의 준 안정성을 의미한다[13]. 이러한 준 결정상의 준 안정성은 실제 수소 저장 재료와 같은 실제적 응용을 제한하고 있다. 따라서, 준 결정상을 유지 하며, 높은 비표면적을 가지는 재료를 제작하는 공정이 시급한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 전기방전소결이 기체 분사법으로 제작한 Ti-Ni-Zr 분말에 형성된 준 결정상의 상 변화에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 또한, 순수 금속(Ti와 W) 분말을 전기방전소결 공정을 이용하여 다공질의 소결체를 제조하고자 하였으며, 분말의 형상 및 크기가 전기방전 소결시 미세조직 형성에 미치는 영향을 자세히 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말을 이용한 시편 제작 및 분석

전기방전시에 기체 분사법(gas atomization)으로 제작된 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말내 준결정상의 상변태를 관찰하기 위해, 두 크기 범위(10~30 and 30~50 μm)를

Fig. 1. Schematic of electro-discharge sintering.

가지는 구형의 분말을 0.45 g으로 무게를 달고, 아래에 구리전극을 끼운 4 mm의 직경을 가지는 용기에 채운 후 다른 하나의 구리 전극을 용기 위쪽에 위치시켰다. 준비된 성형체(green compact)를 방전실에 장착 후, 5 Torr의 진공에서 실험을 진행하였다. 입력 에너지는 다음 식을 통해 입력 전압을 조절함으로써 결정 될 수 있다[14]. (C: 축전 용량)

$$E = CV^2/2 \quad (1)$$

하나의 축전지(450 μ F)는 네 개의 다른 전기적 입력 에너지(0.57, 0.7, 0.9 and 1.1 kJ)를 가지고 충전되었다. 이 입력 에너지는 방전 회로를 닫을 수 있는 고 진공 스위치를 통해 성형체에 가해지고 이 회로가 닫혔을 때, 분말 기둥에 전압과 전류가 발생하게 된다. 이러한 전체 공정을 전기방전소결이라 칭한다. 그림 1에 이러한 전기방전소결 장비의 모식도를 나타내고 있고, 더 자세한 전기방전소결 공정에 대한 내용은 다음의 문헌에서 참고 할 수 있다[15].

Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말과 방전 후의 소결체의 상분석은 Cu K α radiation을 이용하여 X-선 회절 분석기(D/MAX-2500/PC)를 이용하여 수행하였다. Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말의 상변태에 대한 열적 안정성을 분석하기 위해 20 K/min의 승온 속도와 아르곤 가스 분위기하에서 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하였다. 분말의 크기 및 형상을 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(Scanning Electronic Microscopy, SEM)을 사용하였다. 투과 전자 현미경(Transmission Electronic Microscopy, TEM-JEM 2010)은 선택된 방전 시편(10~30 μ m, 2.2 kV)의 구조적 특성을 분석하기 위해 사용되었다.

2.2. Ti와 W분말을 이용한 시편 제작 및 분석

본 실험에 이용된 분말은 기체 분사법으로 제조된 각형과 구형의 Ti와 W 분말이다. 각각 0.5~1.1 kJ와 1.25~2.0 kJ의 입력 에너지를 주어 소결하였다. 축전기의 축전용량은 450 μ F로 고정시켰고, 5 Torr의 진공분위기에서 실험을 진행 하였다. 전기방전 소결 시, Ti분말은 0.3 g, 직경 4 mm인 성형체를, W분말을 이용하여 0.8 g, 직경 3 mm인 성형체를 각각 제조하였다. W의 경우, 고온에서 동소변태가 존재하지 않기 때문에, Ti분말을 이용하여 제조한 성형체의 경우만 소결 전, 후의 결정구조의 변화와 분말의 산화

됨을 확인 하기 위하여 X-선회절분석 기법을 이용하여 분석하였다.

주사전자현미경을 이용하여 분말의 형상과 성형체의 단면의 미세조직을 관찰하였다. 또한, 조건 별로 다르게 형성된 분말과 분말 사이의 neck의 형상과 크기를 확인하였다. 조건 별로 안정된 neck이 형성됨을 비커스 경도기를 이용하여 분말과 neck부위의 압흔의 크기를 비교하였고, neck 부근에 균열의 발생 유무를 관찰하였다. 전기방전 소결시 양전극에 연결되어 있는 오실로스코프를 통하여 나타나는 전류와 전압을 측정하여 시편내부에 발생하는 열에너지의 변화를 계산하였다. 이는 분말의 크기가 전기방전 소결시 성형체의 특성에 미치는 영향을 알아보고자 실행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기방전 시에 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말 내 준 결정상의 분해

그림 2(a)와 (b)는 기체 분사법을 통해 다른 조건 하에서 제작된 두 가지 크기를 가지는 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말의 주사전자현미경 사진이다. 그림 2(c)에 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말은 10~30 μ m크기 분포를 가지며 평균 입도 20.9 μ m이고, 그림 2(d)에서는 30~50 μ m의 크기분포와 39.3 μ m의 평균입도가 측정되었다. 다른 크기 범위를 가지는 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말의 형상은 구형으로 관찰되며, 이는 기체 분사법은 구형의 분말을 제작하기에 효과적임을 나타낸다.

다른 크기 분포를 가지는 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말에 준 결정상의 형성을 확인 하기 위해, X-선 회절과 시차주사 열량계 분석을 시행하였다. 그림 2(c)는 두 가지 크기 범위를 가지는 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말의 X-선 회절 분석 결과를 보여주고 있다. 그림 2(e)에서 Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말의 주요 회절 피크는 거의 유사하였고, 이는 두 크기 범위의 분말을 제작 시에 상 형성에 큰 변화가 발생하지 않는다는 것을 나타낸다. 또한, 이 회절 피크는 β -(Ti, Zr) 고용체와 준 결정상의 혼합으로 확인되었다. Ti 조성이 50 at.%에 근접한 Ti-Zr-Ni 합금을(Ti₅₃Zr₂₇Ni₂₀) 용융 방사법으로 제작 시에, 재료 전체에 준 결정상이 형성된 것이 발표되었다[16]. 본 연구에서는, Ti₅₂Zr₂₈Ni₂₀ 분말은 준 결정상 외에 소량의 β -(Ti, Zr) 상을 포함하고 있다.

Fig. 2. SEM images (a) 10~30 μm and (b) 30~50 μm , average powder size and distribution of (c) 10~30 μm and (d) 30~50 μm powder and XRD (e) and DSC (f) traces of the $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ powders fabricated by using gas-atomization.

그러나, 이 준 결정상의 상대 회절 강도는 β -(Ti, Zr) 상의 것 보다 상당히 높은 것을 알 수 있고, 이는 준 결정상의 분율이 높음을 나타낸다. 20 K/min의 승온 속도로 측정한 시차주사 열량계 결과가 그림 2(f)에 나타나 있다. 다른 크기 분포를 가지는 분말에서 모두 566~636 $^{\circ}\text{C}$ 주변에서 하나의 발열 피크가 관찰되었다. 일반적으로, 50 at.%의 Ti 조성을 가지는 Ti-Ni-Zr 합금에서의 준 결정상은 650 $^{\circ}\text{C}$ 까지 안정하며, 고 진공의 시차주사 열량계 분석 시에 흡열 반응을 나타낸다[16]. 하지만, 본 연구에서는 566~636 $^{\circ}\text{C}$ 주변에서 하나의 발열 피크가 보이고 있다. 이러한 차이는 산소가 준 결정상의 상 안정성에 미치는 영

향 때문이라 사료된다[16]. 10~30 μm 크기의 분말의 경우 발열 반응의 엔탈피가 64.42 J/g, 30~50 μm 크기의 분말의 경우 27.57 J/g으로 각각 측정되었다. 이러한 엔탈피 차이는 분말에 존재하는 준 결정상의 양과 관련되는 것으로 여겨지며, 이는 10~30 μm 의 크기 분포를 가지는 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말이 30~50 μm 크기 분포를 가지는 분말에 비해 더 높은 양의 준 결정상을 포함하고 있다는 것을 의미한다.

구조적 변화를 관찰하기 위해 β -(Ti, Zr) 고용체와 준 결정상을 포함하는 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말에 4개의 서로 다른 입력 전기 에너지(0.57, 0.7, 0.9 and 1.1 kJ)를 가하였다. 각 실험 조건과 분말과 성형체의 구

Table 1. Experimental condition and constitutive phase of the $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ compacts fabricated by EDS under each condition

Capacitance (μF)	Voltage (kV)	Input Energy (kJ)	Constitutive Phase	
			10-30 μm	30-50 μm
-	-	-	i-phase β -(Ti, Zr)	i-phase β -(Ti, Zr)
450	1.6	0.57	i-phase C14 Laves	i-phase C14 Laves
450	1.8	0.7	β -(Ti, Zr) C14 Laves	i-phase C14 Laves
450	2.0	0.9	β -(Ti, Zr) C14 Laves	β -(Ti, Zr) C14 Laves
450	2.2	1.1	β -(Ti, Zr) C14 Laves	β -(Ti, Zr) C14 Laves

Fig. 3. XRD traces of the $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ compacts produced using the $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ powders with size range in 10~30 μm (left) and 30~50 μm (right) by EDS under different condition (0.57, 0.7, 0.9 and 1.1 kJ) well as the $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ powders.

성상을 표 1에 정리하였다. 그림 3은 여러 전기방전 소결 조건에 따라 제작된 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 성형체의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 10~30 μm 의 크기의 분말을 이용해 0.57 kJ의 입력 에너지로 제작된 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 성형체의 주요 회절 피크는 C14 laves상과 준 결정상으로 확인되었고, 이는 가해진 입력 에너지(0.57 kJ)는 준 결정상의 분해에 충분하지 않다는 것을 의미한다. Ti-Zr-Ni 합금에서 열처리를 하였을 때 준 결정상이 β -(Ti,Zr)와 C14 laves 상으로 분해되는 현상을 고온 X-선 회절 분석을 통해 체계적으로 연구되었다[16]. 이러한 연구결과를 바탕으로, 0.7에서 1.1 kJ로 인가 에너지를 증가하면 준 결정상은 β -(Ti, Zr)와 C14 laves 상으로 완전히 변태되는 것을 확인 할 수 있다[16]. 유사하게, 30~50 μm 크기의 분말을 이용해 높은 에너지(0.9와 1.1 kJ)로 제작된 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 성형체에서도 준결정상이 β -(Ti, Zr)와 C14 laves 상으로 완전히 변태되는 것을 확인 할 수 있다. 하지만, 0.7 kJ로 방전된 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 성형체에서 준 결정상이 유지되는 것을 확인 할 수 있었고, 이는 전기방전시에 발생하는 줄 열(joule

heat)과 같은 에너지는 분말의 크기에 크게 의존한다는 것을 나타낸다. 작은 분말로 이루어진 성형체는 큰 분말로 이루어진 것에 비해 더 높은 비표면적을 가지게 된다. 그리고 분말의 표면은 열 발생 지점으로써 여겨질 수 있다. 따라서, 분말의 크기가 감소되면 발생하는 열은 증가하게 되고, 이에 따라 더 낮은 입력 에너지에서도 준 결정상의 분해가 발생하게 된다고 예상된다.

그림 4는 10~30 μm 의 크기의 분말을 이용해 1.1 kJ의 입력 에너지로 제작된 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 성형체의 투과 전자 현미경 명시 야상(Bright Field Image, BFI)와 제한시야 회절 도형(Selected Area Diffraction Patterns, SADPs)을 보여주고 있다. 그림 4(a)는 'b'로 표시된 것처럼 15 nm 폭과 어두운 색의 미세한 층이 'c'로 표시된 회색의 기지에 균일하게 분포된 것을 보여준다. 그림 4(a)의 'b' 영역에서 얻어진 그림 4(b)의 제한시야 회절 도형은 C14 laves상의 [110] zone axis에 상응한다. 그림 4(a)의 'c' 영역에서 얻어진 그림 4(c)의 제한시야 회절 도형은 β -(Ti, Zr)상의 [100] zone axis로 확인되었다. 투과 전자 현미

Fig. 4. TEM bright field image (a) and selected area diffraction patterns [(b) and (c)] of the $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ compacts discharged using powder in size range of 10~30 μm under input energy of 1.1 kJ, (b) [110] zone axis of the C14 Laves phase (c) [100] zone axis of the β -(Ti, Zr) phase.

경을 통한 이러한 상 분석은 그림 3의 XRD분석과 잘 일치하며, 이는 전기적 입력 에너지에 의해 준 결정상이 β -(Ti, Zr)와 C14 laves상으로 완전히 상변태가 발생했다는 것을 입증한다.

X-선 회절과 시차주사 열량계 분석을 바탕으로, $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말에 준 결정상의 상변태는 인가된 에너지에 따라 결정된다. 또한, 준 결정상의 분해를 야기하는 임계 입력 에너지는 분말에 크기에 의존한다. 10~30 μm 의 크기의 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말의 준 결정상은 보다 낮은 에너지 (0.7 kJ)에서 준 결정상이 C14 laves와 β -(Ti, Zr)상으로 변태가 촉진됨을 관찰하였다. 이는 분말의 크기가 전기방전시에 유도되는 에너지(즉, 줄 열과 같은)를 조절하는 것에 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다. 따라서, 분말의 크기 증가는 전기방전시에 유도되는 에너지를 감소하는데 효과적이며, 이는 준 결정상의 분해를 억제하는 것으로 여겨진다.

3.2. 전기방전 소결시 분말 크기와 형상이 Ti와 W 다공체 형성에 미치는 영향

Ti 구형과 각형의 분말상태에서의 산화여부와 방전 에너지의 증가에 따른 상 변화를 알아보기 위해 X-선 회절을 분석하여 그림 5에 나타내었다. 분말상태에서는 분말 표면에 산화막이 형성되지 않은 것으로 나타났다. 또한, 인가에너지가 증가하여도 β -Ti로의 상변화는 발생 하지 않는 것으로 확인 되었다. 분말 상태에서의 분말표면의 산화여부는 시편내부에 발생하는 줄 열을 이용하여 소결을 하는 전기방전소결법의 특성상 중요한 변수이다. 분말표면에 산화막이 형성되면 시편 내부의 저항이 증가하여 발생하는 줄 열도 증가하기 때문이다. 이는 소결 후의 최종 소결체의 특성에도 영향을 끼친다.

Fig. 5. X-ray pattern of rectangular Ti powder and compacts fabricated using that powder (a) and spherical Ti powder and compacts fabricated using that powder (b) under input energy of 0.5~1.1 kJ.

Fig. 6. SEM images of as-prepared rectangular Ti powder (a), spherical Ti powder (b), rectangular W powder (c) and spherical W powder (d).

Fig. 7. SEM images of compacts fabricated by EDS using rectangular powder (a) and spherical (b) Ti powder at 1.1 kJ and rectangular (c) and spherical (d) W powder at 1.75 kJ.

각형과 구형의 Ti와 W분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰하여 그림 6에 나타내었다. 위의 4가지 분말은 기체 분사법으로 제조되었다. Ti 각형과 구형

그리고 W각형 분말의 평균입도는 각각 45 μm , 53 μm , 60 μm 였고 W구형 분말은 분말의 크기가 전기방전 소결시 끼치는 영향에 대하여 알아보고자 채

Fig. 8. SEM images of indent in compacts fabricated using Ti powder (a) and Ti powder and (b) after micro-indentation measurement.

눈 크기가 75 μm , 53 μm 인 채로 채질을 하여 3가지 크기 군으로 나누어 실험 하였다.

그림 7은 구형과 각형의 Ti분말과 W분말을 이용하여 전기방전소결 후에 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 7(a)는 Ti각형분말을 이용하여 1.1 kJ의 방전에너지로 소결한 후의 사진이고 그림 7(b)는 Ti 구형 분말을 이용하여 1.1 kJ의 방전에너지로 소결한 후의 사진이다. Ti 구형 분말을 이용하여 전기방전소결을 한 경우는 그림 7(b) neck의 형성이 시편전체에 고르게 발생하여 전체적으로 다공질의 성형체가 제조된 것을 확인 할 수 있었다. 반면에 Ti 각형 분말을 이용하여 소결을 한경우에 그림 7(a) 치밀화 영역, 다공질 영역과 커다란 기공이 형성되어 매우 불 균일한 미세조직이 관찰되었다. 이는 분말의 형상이 구형일 경우 동일한 곡률을 가지고 있어 시편내부에 진입한 전기에너지가 분말 내부로 들어가 다른 분말로 이동할 때 집중되는 부분 없이 동일한 에너지가 분말외곽으로 고르게 흐르는 반면에 형상이 각형일 경우 곡률이 일정하지 않아 곡률반경이 작은 부분으로 전기에너지가 집중되어 국부적으로 줄 열이 많이 발생되기 때문으로 사료된다. 또한, 이렇게 국부적으로 발생한 높은 줄 열은 시편 내부에서의 순간적인 용융 심지어 순간적인 기화가 발생하여 그림 7(a)와 같이 불 균일한 구조를 가지게 되는 것으로 여겨진다. 이와 같은 현상은 초고용점재료인 W분말을 이용한 경우에도 관찰되었다. 그림 7(c)는 각형 W분말을 이용하여 1.75 kJ의 방전에너지로 전기방전소결 후에 성형체의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고 그림 7(d)는 구형 W분말을 이용하여 같은 조건으로 소결하여 단면을 관찰한

사진이다. 동일한 방전에너지를 가함에도 불구하고, 각형 W분말을 이용한 그림 7(c) 경우에는 중앙부위에 치밀화 영역을 형성하고 외각부분에는 neck의 형성만 발생하여 중앙부의 고체기둥과 외곽의 다공질 영역이 공존하는 다공질의 성형체가 제조되었다. 그리고 구형 W 분말을 이용한 그림 7(d)의 경우에는 전체적으로 neck이 형성되었고 부분적으로는 neck이 성장한 모습을 관찰 할 수 있었다. 이와 같은 차이는 앞에서 언급한 분말 형상의 차이 때문에 일어나는 것으로 보인다. W 분말은 용점이 매우 높아 순간적인 기화는 일어나지 않아 큰 기공을 형성하지는 않은 것으로 보인다.

전기방전소결 후에 안정된 neck이 형성되었는지 알아보기 위해 비커스 경도계를 이용하여 분말내부와 neck주위에 압흔 자국을 주사전자현미경으로 관찰하여 그림 8에 나타내었다. 구형의 Ti과 W 분말을 이용하여 소결을 한 두 가지 경우가 동일하게 neck부위에서 crack이 발생하지 않았다. 또한, 비커스 경도 값은 Ti분말로 소결한 경우 112-118 HV이고 W분말을 이용하여 소결한 경우 197-204 HV였다. 따라서, Ti분말과 W분말을 이용하여 소결한 경우 모두 안정된 neck이 형성된 것으로 판단된다.

그림 9(a)는 전기방전 소결시 양 전극에 연결되어 있는 오실로스코프를 이용하여 시편에 흐르는 전류와 전압을 나타낸 것이다. 이렇게 측정된 전압과 전류를 이용하여 전력(P)을 계산하여 그림 9(b)에 나타냈다. 전력은 식 (2)를 이용하여 구할 수 있다.

$$W = A \times V = \int R(J/S) [17] \quad (2)$$

이렇게 계산된 전력은 전기방전 소결시 시편내부

(a)

(b)

Fig. 9. Typical discharge curve measured current and voltage on an oscilloscope during EDS process using W powder with size range below 53 μm and input energy of 1.5 kJ (a) and power curve vs. discharge time (b).

에 발생하는 열에너지의 변화 식 (3)을 이용하여 계산해낼 수 있다.

$$\Delta H = \sum [i^2(t) R(t) \Delta t] \quad (3)$$

열에너지의 변화 (ΔH)는 시간에 대한 식으로 나타낼 수 있으며, 이 시간은 소결이 시작되어서 끝날 때까지의 시간을 나타낸다. 이러한 공정시간은 그림 9(b)에 나타난 전력그래프에서 곡선의 1주기로 한다[14].

W 구형 분말을 53 μm 이하, 53 μm ~75 μm 그리고 75 μm 이상인 3가지 크기 군으로 나누어 분말의 크기가 전기방전 소결시 시편 내부에 발생하는 열에너지(ΔH) 차이를 그림 10에 나타내었다. 분말의 크기가 작을수록 전기방전 소결시 내부에 발생하는

Fig. 10. The amount of heat generated versus changing size of W powder and input energy.

열에너지의 변화가 큰 것으로 나타났다. 이는 분말과 분말 사이가 저항이 높기 때문에 분말 크기가 작아 질수록 분말간의 접촉면적이 증가하며 시편내부에 발생하는 줄 열이 증가하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

4.1. 전기방전 소결시에 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말 내 준 결정상의 상변화

전기방전소결을 이용하여 β -(Ti, Zr) 와 준 결정상을 포함하는 $\text{Ti}_{52}\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{20}$ 분말의 구조적 변화를 관찰하였다. 또한, 다른 크기 분포를 가지는 분말(10~30 and 30~50 μm)을 이용하여 분말의 크기가 준 안정상의 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 두 분말 모두 낮은 전기 입력 에너지로 전기방전시에 성형체내에 준 결정상이 존재하였다. 하지만, 입력 에너지가 증가함에 따라, 분말내의 준 결정상은 C14 laves와 β -(Ti, Zr) 상으로 완전히 분해되는 것을 확인하였다. 또한, 큰 크기 분포를 가지는 분말(30~50 μm)과 비교하여, 작은 크기 분포를 가지는 분말(10~30 μm)의 준 결정상의 분해가 상대적으로 낮은 입력 에너지 (0.7 kJ)에서 더 촉진되는 것을 관찰하였고, 이는 분말의 크기의 증가가 전기방전시 높은 입력 에너지 하에서 준 결정상의 분해를 억제한다는 것을 나타낸다.

4.2. 전기방전 소결시 분말의 형상 및 크기가 Ti과 W 다공질 성형체 제작에 미치는 영향

Ti과 W 각형 분말을 이용하여 전기방전소결시 치

밀화 영역과 큰 기공이 포함된 불 균일한 다공체가 형성되었으며, 이는 분말의 곡률이 일정하지 않아 분말 내부로 진입한 전기 에너지가 꼭지점 부근에 집중되어 큰 기공과 치밀화 영역이 생성된 것으로 사료된다. 분말의 형상이 구형일 경우 분말내부로 진입한 전기에너지가 균일하게 퍼져나감으로써 균일한 다공질의 성형체를 얻을 수 있었다. 또한 구형 분말의 크기가 작을수록 내부에 발생하는 열에너지는 증가하였으며, 이는 분말의 비표면적의 증가가 전기방전 소결에 중요한 요소로 작용함을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] B. K. Choi, H. S. Lee, S. K. Kang, K. H. Kim, S. T. Oh: Pros. Ind. Che., **7** (2004) 41.
- [2] Y. J. Cho, C. M. Lee, H. S. Chang, N. S. Lee, K. B. Kim, E. C. Jeon, J. H. Sok, H. Kwon, K. B. Lee and W. H. Lee: Scripta Mater., **57** (2007) 129.
- [3] Y. B. An, N. H. Oh, Y. W. Chun, Y. H. Kim, J. S. Park, K. O. Choi, T. G. Eom, T. H. Byun, J. Y. Kim, C. Y. Hyun, D. K. Kim, C. S. Byun, J. H. Sok, J. J. Kwon and W. H. Lee: Scripta Mater., **53** (2005) 905.
- [4] K. Okazaki, W. H. Lee, D. K. Kim and R. A. Kopyk: J. Biomed. Mater. Res., **25** (1991) 1417.
- [5] W. H. Lee and D. A. Puleo: J. Mater. Sci. Lett., **18** (1999) 817.
- [6] W. H. Lee and C. Y. Hyun: J. Mater. Proc. Tech., **189** (2007) 219.
- [7] C. Janot, R. Mosseri: Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals (Eds.), World Scientific, Singapore, 1995.
- [8] S. Takeuchi, T. Fujiwara: Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (Eds.), World Scientific, Singapore, 1998.
- [9] D. H. Bae, S. H. Kim, D. H. Kim and W. T. Kim: Acta Mater., **50** (2002) 2343.
- [10] D. H. Bae, M. H. Lee, K. T. Kim, W. T. Kim and D. H. Kim: J. Alloys Compd., **342** (2002) 445.
- [11] K. F. Kelton, P. C. Gibbons: MRS Bull., **22** (1997) 69.
- [12] A. M. Viano, R. M. Stroud, P. C. Gibbons, A. F. McDowell, M. S. Conradi and K. F. Kelton: Phys. Rev. B, **51** (1995) 12026.
- [13] K. F. Kelton, in: J. H. Westbrook and R. L. Fleischer: Intermetallic Compounds, Principles and Practice, Wiley (Eds.), New York, (1995) 453.
- [14] Y. W. Cheon, Y. J. Jo, C. M. Lee, H. S. Jang, K. B. Kim and W. H. Lee: Mater. Sci. Eng. A, **467** (2007) 89.
- [15] Y. J. Jo, C. M. Lee, H. S. Jang, N. S. Lee, J. H. Suk, W. H. Lee: J. Mater. Process. Tech., **194** (2007) 121.
- [16] R. M. Stroud, K. F. Kelton and S. T. Mixture: J. Mater. Res., **12** (1997) 434.
- [17] Y. B. An and W. H. Lee: Mater. Chem. Phys., **95** (2006) 242.