

## 가스 분무법으로 제조한 Ti-Ni-XCu 형상기억합금분말의 특성

장동훈 · 차동득\* · 임수근 · 남태현

경상대학교 재료공학부, 항공기부품기술연구센터  
포항 제1대학 금속학과\*

### Characteristics of Ti-Ni-(XCu) Shape Memory Alloy Powders made by Gas Atomization Process

Dong-Hun Jang, Dong-Deuk Cha\*, Su-Gun Lim and Tae-Hyun Nam

Division of Materials Sci. and Eng. Gyeong Sang National Univ.,  
Chinju, 660-701 Korea

Research Center for Aircraft Parts Technology

\*Dept. of Metallurgical Eng., Pohang College, Pohang, Korea

(Received April 22 1999)

**Abstract** Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu and Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu alloy powders were fabricated by gas atomization process. The microstructures, shape, hardness and phase transformation behaviors of the powders were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, micro-hardness measurement, x-ray diffraction analyses and differential scanning calorimetry. The hardness of the Ti-Ni-XCu alloy powders decreased as Cu-content increased. The x-ray diffraction analyses were carried out for powders without heat treatment, and those heat treated at 850°C for an hour in a vacuum state( $10^{-5}$  torr) and then quenched into ice water. The intensity of B19' phase increased with heat treating. The monoclinic B19' martensite was formed in the Ti-Ni-XCu alloy powders during cooling.

## 1. 서 론

형상기억합금은 1951년 Au-Cd합금계에서 처음으로 발견<sup>1,2)</sup>되었으며, 그 후 1963년 미해군병기연구소(Naval Ordnance Lab.)의 Buchler박사의 연구진이 우연히 Ti-Ni합금의 형상기억효과를 발견하였으며 합금계와 그 기관의 이름 첫자를 따서 니티놀(NITINOL)이라고 명명하였다.<sup>3)</sup> 본 합금은 1970년 F-14전투기의 유관 이음매<sup>4)</sup>로 실용화됨으로 각광을 받기 시작하였다. 학계 및 기업은 그 특성연구를 통한 응용제품을 개발하여 산업화시키기 위한 노력을 경주해 왔으며 1980년대부터는 기능재료로서의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>5-7)</sup>

Ti-Ni합금은 1단계변태, 즉 B2로부터 B19'변태가 일어나지만 Ti-Ni합금중의 Ni를 Cu로 8at.%치환하면 2단 변태,<sup>8-10)</sup> 즉 B2로부터 B19(orthorhombic)변태

가 일어나고 다음으로 B19마르텐사이트로부터 B19'마르텐사이트변태가 일어난다.<sup>11)</sup> 또한 Cu치환은 마르텐사이트 변태개시온도의 농도의존성과 탄성 이력을 감소시키고 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>상의 석출을 억제시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 Ti-Ni-Cu합금의 B2 → B19변태에 수반되는 형상기억특성은 Ti-Ni 2원합금의 B2 → R변태와 B2 → B19'변태에 수반되는 형상기억특성의 중간적인 성질<sup>12)</sup>을 가지므로 Ti-Ni-Cu합금은 공업적으로 이용범위가 크게 확대될 것으로 기대된다.

형상기억합금은 역변태 종료온도, 즉 A<sub>f</sub>이하의 온도에서 하중을 가한 후, 하중을 제거하면 일정한 잔류변형이 생긴다. 그 잔류변형은 응력유기 마르텐사이트(stress-induced martensite)변태에 의해 발생하며, 하중을 제거한 상태에서 A<sub>f</sub>점 이상으로 가열하면 그 변형은 제거된다.<sup>13)</sup> 응력유기 마르텐사이트변태는 의탄성거동과 형상기억효과에 의한 두 가지의 다른 거

시적인 응력-변형률 변화를 가지는 것으로 널리 알려져 있다.<sup>14-15)</sup>

2원계 합금인 Ti-Ni형상기억합금을 제조하는데 있어서 분말 야금학적 방법을 응용한 것은 H. Kato 등에 의해 P-REP(Plasma Rotating Electrode Process)로 제조한 것이 널리 알려져 있으며,<sup>16)</sup> Ti-Ni-Cu합금의 경우는 기계적 합금화법에 의해 제조된 경우<sup>17)</sup>는 있으나, 가스분무법으로 Ti-Ni-XCu합금을 제조한 연구에 관해서는 아직 발표되지 않았다. 가스분무법은 분쇄 공정이 필요없이 1차공정에서 직접 구형의 분말을 얻을 수 있는 비교적 간단한 원리의 방법으로서 용해한 합금의 줄기가 음속에 상당하는 고압의 분사 가스(Ar, N<sub>2</sub>, 또는 He)와의 충돌에 의해 분산 및 비산하면서 응고되어 분말화하는 방법이다.

따라서, 본 연구에서는 이전의 제조방법<sup>16,18-19)</sup>과는 다른 가스분무법을 이용하여 Ti-(50.2-X)Ni-XCu합금을 제조하여 광학현미경(Optical microscope)과 주사전자현미경(Scanning electron microscope)을 이용하여 분말의 형상을 관찰하고, X선 회절시험(X-ray diffraction)과 시차주사열분석(Differential scanning calorimetry)실험을 통하여 분말의 형상기억특성을 조사하며 Cu첨가에 따른 변태온도의 변화를 관찰하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

Ti-(50.2-X)Ni-XCu 모합금은 순도 99.7%인 스폰지 Ti, 순도 99.9%인 입상의 Ni 그리고 순도가 99.99%인 무산소 Cu를 소정의 비율로 칭량한 후 흑연도가니에 장입하고 진공 고주파유도 용해로에서 모합금을 제조하였다. 제조한 모합금을 Ar 가스를 분화매체로 하여 가스 분무법으로 1.5 MPa의 압력을 가하여 Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu 및 Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu 조성의 합금 분말을 제조하였다. 이렇게 제조한 분말을 증류수 50 ml+질산 40 ml+불산 10 ml의 부식액으로 에칭한 후 광학현미경(NIKON, KPIPHOT)으로 미세조직을 관찰하였다. 각 분말의 형상을 알아보기 위하여 SEM으로 관찰하였으며 분말의 정성적인 분석을 하기 위해 EDX(Energy dispersive X-ray spectrometer)로 조사하였다. 또한, 경도값은 미소경도기(AKASHI, MVK-E3)를 이용하여 하중 300 g, 시간 10초의 조건에서 경도를 측정하였으며, 경도값은 각 분말을 7회

측정하여 최대 및 최소값을 제외한 나머지 값의 평균치로 나타내었다.

가스분무법으로 제조한 Ti-Ni-XCu합금분말의 B19' 마르텐사이트변태 개시온도(이하 M<sub>s</sub>') 및 오스테나이트변태 개시온도(이하 A<sub>s</sub>)를 측정하기 위하여 시차주사열분석기(TA Instrument Co., DSC2010)로 열분석을 하였다. 분말의 무게를 20 mg이 되도록 칭량한 다음 알루미늄 pan에 넣고 canning하였다. 실험에 사용된 reference는 빈 알루미늄 pan이었으며, 실험도중 시험편의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 분당 50 ml의 속도로 흘려주었으며 승온속도 및 냉각속도는 분당 5℃로 하였다. 형상기억합금의 정변태(오스테나이트 → 마르텐사이트변태), 즉 냉각시의 반응은 발열반응이며, 반대로 그 역변태는 흡열반응이다. 마르텐사이트 변태개시온도(M<sub>s</sub>')는 DSC곡선의 기본선과 발열 peak와의 접선의 교점이며, 오스테나이트 변태개시온도(A<sub>s</sub>)는 DSC곡선의 기본선과 흡열 peak와의 접선의 교점이다.

제조된 분말들을 850℃에서 1시간 열처리 후 얼음물에 소입한 분말들과 열처리 하기전 분말들의 상분석과 상변태 거동을 알아보고 분말입자의 크기에 따른 영향을 조사하기 위하여 X선 회절시험을 하였다. X선 회절시험은 유리판에 양면 테이프를 부착하고 분말을 양면 테이프 위에 고정시킨 후 CuKα선을 이용하였으며, 이때 scanning속도는 10°/min으로 하였으며, 30°~50°까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분말의 제조 및 형상

스폰지 Ti, 입상의 Ni 및 무산소 Cu를 wt.%로 칭량한 후, 진공 고주파유도 용해로에서 Ti-(50.2-X)Ni-XCu 모합금을 제조 후 용해하여 그림 1의 장치도에서 보는 바와 같이 tundish에 주입하여 분화매체인 Ar 가스를 1.5 MPa의 압력을 가하여 355 μm이하의 분말을 제조하였다. 그림 2는 광학현미경으로 분말의 형상을 관찰한 미세조직 사진으로 분말 입자내에 미세한 결정립들이 관찰되며, 미세한 구형의 형상을 지니고 있음을 알 수 있다. 그림 3은 SEM으로 분말의 형상을 관찰한 사진으로 광학현미경 사진에서와 같이 분말의 크기가 90 μm이하인 전체적으로 구형의 형상을 가진 분말임을 알 수 있다. 그림 4와 5는 Ti-

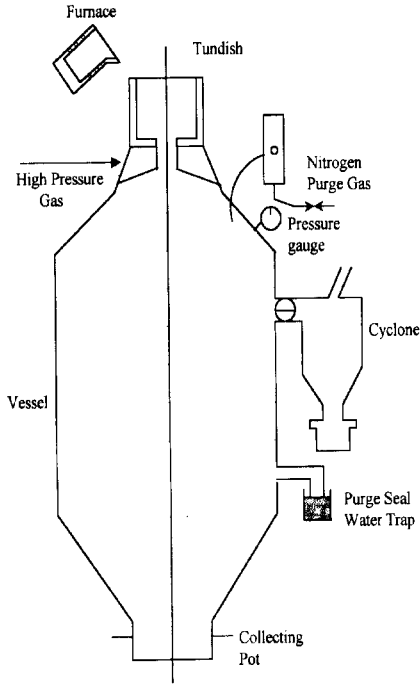


Fig. 1. Schematic of Gas Atomization.

45.2at.%Ni-5at.%Cu와 Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu의 3원 합금을 EDS mapping한 결과로 Cu입자들이 Ti와 Ni내에 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 육안으로 보기에 5Cu에 비하여 10Cu의 경우에 Ni의 양이 많이 보이지만 5Cu의 경우에는 Ti와 Ni이 전체적으로 진하게 나와 있음을 알 수 있다. 이것은 mapping시 SEM-EDS를 행한 조건의 차이에 기인한 것으로 판단

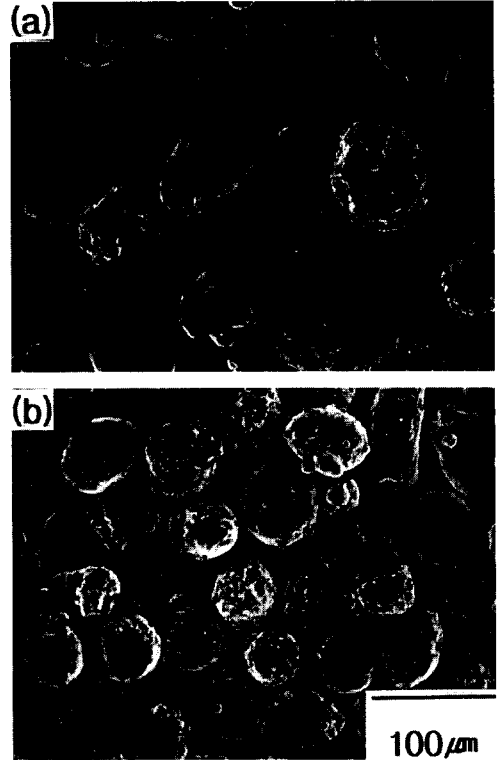


Fig. 3. SEM micrographs of Ti-(50.2-X)Ni-XCu alloy powders fabricated by gas atomization. (a) Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu, (b) Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu

되며 전체적인 분포에는 변함이 없음을 알 수 있다.

표 1은 Ti-(50.2-X)Ni-XCu 합금분말의 조성을 SEM-EDS로 정성분석한 결과이다. Ti- 45.2at.%Ni-5at.%Cu

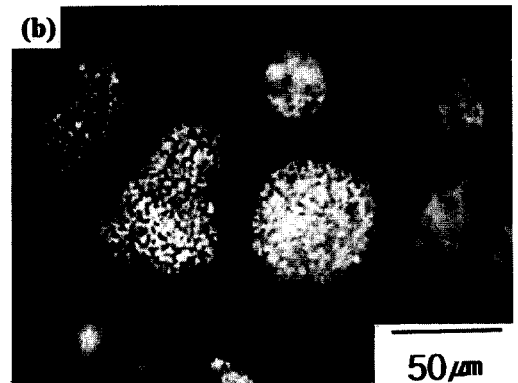
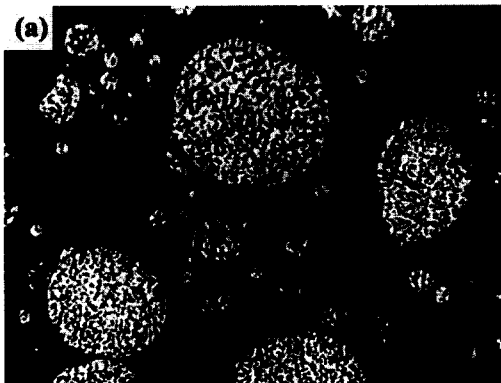


Fig. 2. Microstructures of the Ti-(50.2-X)Ni-XCu shape memory alloy powders. (a) Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu, (b) Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu

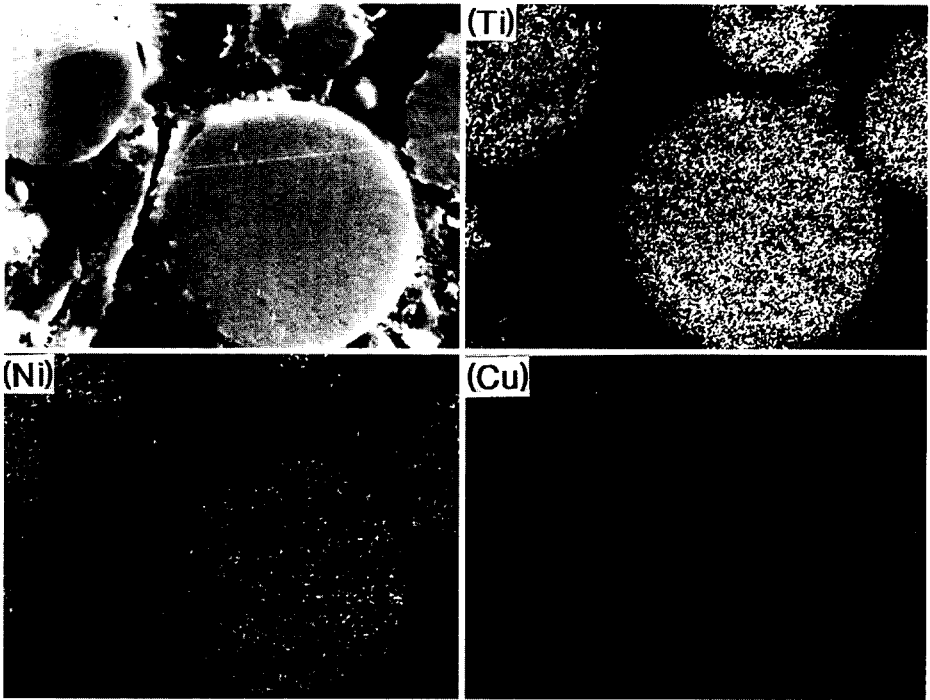


Fig. 4. The result of EDS mapping in Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu alloy powders fabricated by gas atomization.

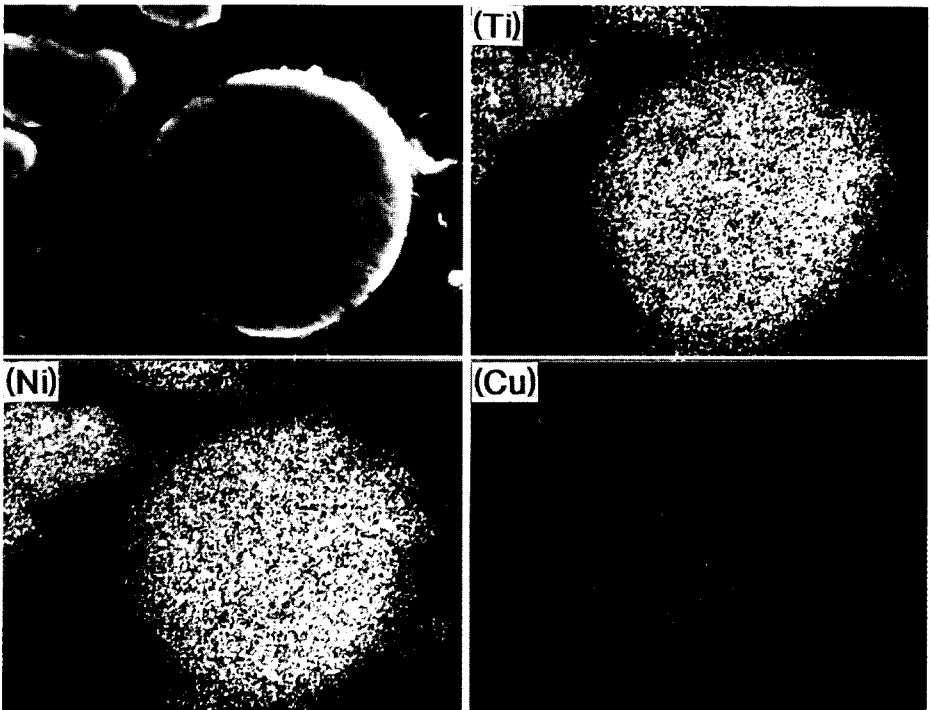


Fig. 5. The result of EDS mapping in Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu alloy powders fabricated by gas atomization.

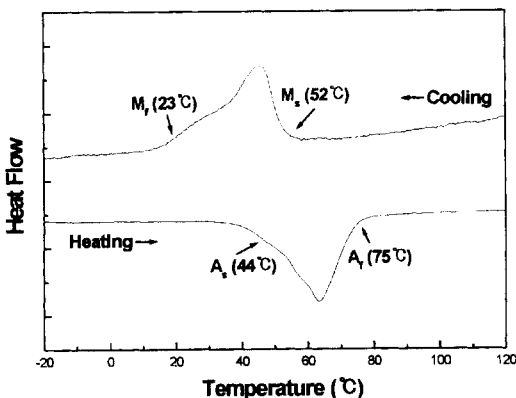
**Table 1. Composition of the Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu and Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu powers**

composition(at.%)	Ti	Ni	Cu
Ti-45.2at.%Ni-10at.%Cu	50.680	44.231	5.089
Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu	53.279	37.889	8.834

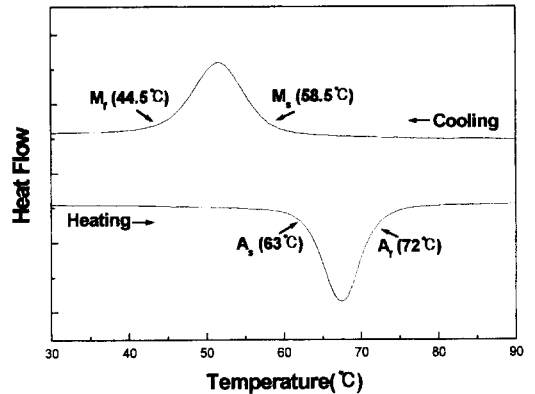
의 경우에는 본 연구의 목표조성과 일치하고 있으나 10at.%Cu의 경우에는 Ti의 양이 3at.%이상 많이 함유되어 있다. 그러나 이러한 Ti의 양의 차이는 형상기억합금의 변태온도에는 어느 정도 영향을 미치겠지만 형상기억효과의 유무에는 크게 관여하지는 않는다는 것을 시차주사열분석 실험으로 알 수 있다. 두 분말의 경도를 알아보기 위하여 Micro-vickers로 경도를 측정한 결과 5at.%Cu를 첨가한 경우에는 Hv 421이었으며, 10at.%Cu를 첨가한 경우에는 Hv 572로 5at.%Cu를 첨가한 경우보다 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Y. Shugo<sup>11)</sup> 등이 보고한 바 있는 Ti-Ni 2원계 합금에 Cu를 첨가하면 Cu농도가 7.5 at.%이하까지는 경도가 감소하지만 7.5at.%이상이 되면 경도는 다시 증가한다는 것과 일치함을 알 수 있다.

**3.2. 시차주사열분석**

가스분무법으로 제조한 Ti-(50.2-X)Ni-XCu 합금분말의 가열과 냉각시의 발열과 흡열의 피크를 관찰하여 가역적인 마르텐사이트 변태를 하는지를 알아보기 위하여 시차주사열분석한 결과를 그림 6과 7에 나타내었다. 시차주사열분석에서 마르텐사이트변태는 발열반응이며, 그 역변태 즉 마르텐사이트에서 오상



**Fig. 6. DSC curve of Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu alloy powder.**



**Fig. 7. DSC curve of Ti-40.2at.%Ni-10at.%Cu alloy powder.**

인 B2로의 변태는 흡열반응이다. 각 그림에서 알 수 있듯이 시차주사열분석 실험에서 가열시와 냉각시에 뚜렷한 흡열 및 발열의 피크가 나타남을 알 수 있다.

분말의 경우 대부분의 Ti-Ni 2원계 합금에서 Ni을 Cu로 치환한 경우에는 마르텐사이트 변태점이 낮아진다고 알려져 있으나, 본 연구에서는 Ti-Ni 2원 합금에 5at.%Cu를 첨가한 경우에는 Ms 온도가 52°C인 반면에 10at.%Cu를 첨가한 경우에는 58.5°C로 마르텐사이트변태 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 표 1에서와 같이 Cu양의 증가에 따른 변태온도가 감소하는 요인보다는, Ti양이 5at.%Cu를 첨가한 경우보다 약 3at.% 증가함으로써 Ti양에 더 큰 영향을 받은 것으로 판단할 수 있다. 이것으로 본 연구에서 가스분무법으로 제조한 Ti-(50.2-X)Ni-XCu 합금분말이 가역적인 변태를 한다는 것을 알 수 있다. 각 그림에서 나타난 냉각시의 발열 피크는 고온상인 오스테나이트로부터 저온상인 마르텐사이트로의 변태에 기인하며, 가열시의 흡열 피크는 저온상인 마르텐사이트로부터 고온상인 오스테나이트로의 변태에 기인한다.

**3.3. X-ray 회절 분석**

분말입자의 크기와 Cu의 첨가량에 따른 상분석 및 상변태 거동을 알아보기 위하여 행한XRD의 결과를 그림 8~11에 나타내었다. 그림 8과 9는 Cu의 첨가량에 따른 상의 변화를 알아보기 위하여 5at.%Cu를 첨가한 경우와 10at.%Cu를 첨가한 경우의 XRD 결과로서 그림 8은 열처리를 행하지 않은 분말의 XRD 결과이며, 그림 9는 850°C에서 1시간 유지 후 얼음물

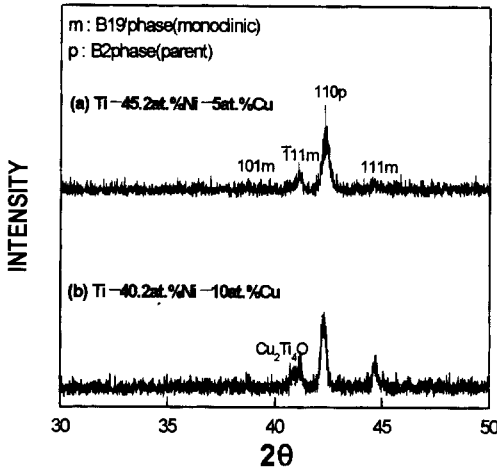


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of as-atomized Ti-(50.2-X)Ni-XCu powders.

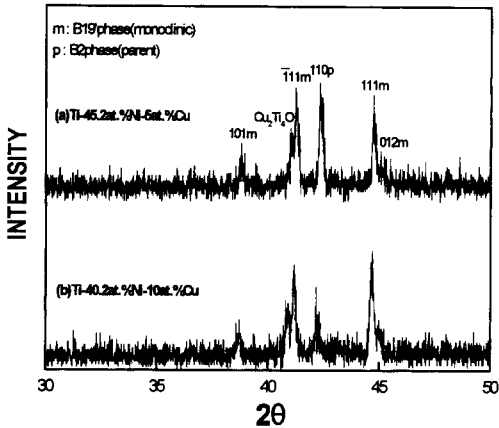


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Ti-(50.2-X)Ni-XCu powders heat treated at 850°C for 1hr.

에 소입한 합금 분말의 XRD 결과이다. 두 그림에서 모두 B2상의 모상과 B19'상의 monoclinic상이 관찰되고 있다. 이러한 B19'상의 존재는 시차주사 열분석 곡선에서 가역적인 변태를 함으로서 얻을 수 있는 당연한 결과라고 할 수 있겠다. 그림 8의 경우에 5at.%Cu에 비하여 10at.%Cu를 첨가함으로써 B2상인 모상의 intensity는 비슷하지만 B19'상의 intensity는 증가하였으며, 그림 9의 경우에는 5at.%Cu를 첨가한 분말에 비하여 10at.%Cu를 첨가함으로써 B19'의 monoclinic상의 intensity는 유사하지만 모상인 B2의 intensity가 크게 감소했음을 알 수 있다. 또한, 열처리

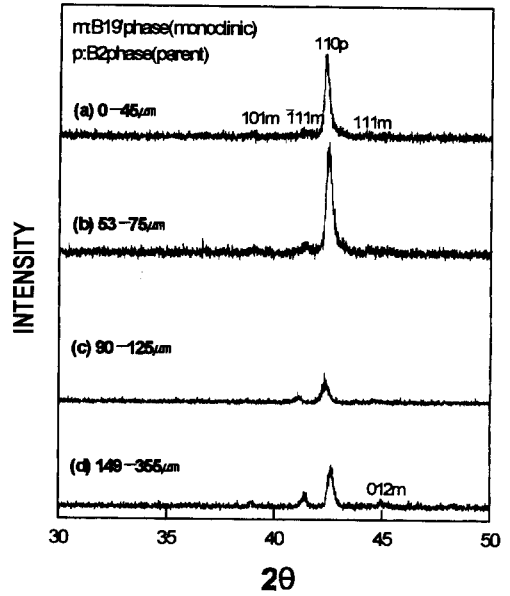


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of as-atomized Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu powders.

를 행하지 않은 그림 8과 비교하면 5at.%Cu를 첨가한 분말은 B2상과 B19'상의 intensity가 모두 증가하고 있으나, 10at.%Cu를 첨가한 분말은 B2상의 intensity는 감소하였으며 B19'상의 intensity는 크게 증가하였음을 알 수 있다. 10at.%Cu에 있어서 이러한 intensity의 증가는 균질화 처리에 기인한 것으로 열처리를 행함으로써 B19'상의 양이 상대적으로 증가하였다는 것을 의미한다고 할 수 있겠다. 그림 8과 9의 두 가지 경우에서 모두  $Cu_2Ti_4O$ 의 산화물이 형성되었는데 이것은 Cu가 용점 부근에서 Ni보다 산화도가 높고, 분무시 고온의 분위기가 형성되었기 때문으로 생각되어진다. 그러나 이러한  $Cu_2Ti_4O$ 상의 존재가 가역적인 변태에 영향을 미치는지는 시차주사 열분석 곡선상에서 알 수 있듯이 별다른 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다.

그림 10과 11은 Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu분말의 입자 크기에 따른 X선 회절 시험을 행한 결과이다. 그림 10은 열처리를 하지 않은 것이며 그림 11은 850°C에서 1시간 유지 후 열음물에 소입한 합금 분말의 X선 회절 시험 결과로 전체적으로 상의 변화는 크게 없으나 열처리를 함으로서 (012)에서 B19'상이 생성되었으며, B19'의 intensity가 크게 증가하였음을 알 수 있다. 이것은 비정질로 형성되어 있던 Ti와 Ni의

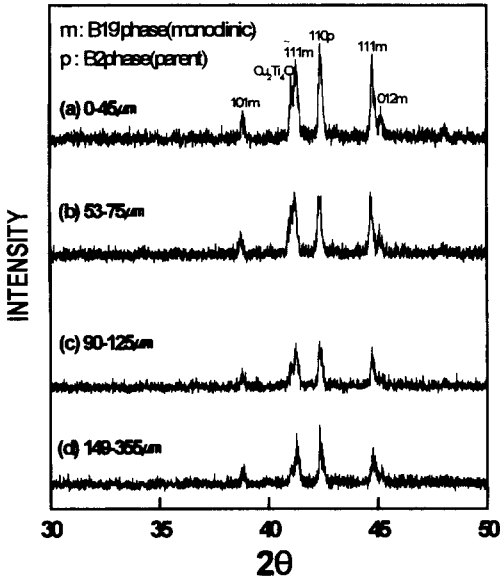


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Ti-45.2at.%Ni-5at.%Cu powders heat treated at 850°C for 1 hr.

원소들이 열처리에 의해 결정화되었기 때문에 사료된다. 또한, 분말입자의 크기가 증가할수록 전체적인 B2와 B19'의 intensity가 감소함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

가스 분무법으로 Ti-(50.2-X)Ni-XCu 합금분말을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일정한 형상을 가지는 분말의 대량 제조가 가능한 가스 분무법으로 형상기억특성을 가지는 구형의 분말 입자를 제조할 수 있었다.
2. Ti-Ni 2원 합금에 Cu를 첨가함으로써 경도가 감소하였으며, 10at.%Cu를 첨가한 경우 경도가 다시 증가하였다.
3. Ti-(50.2-X)Ni-XCu의 시차주사열분석 실험결과 냉각과 가열시 마르텐사이트 변태거동을 보였으며 10at.%Cu를 첨가한 경우에 5at.%Cu를 첨가한 경우보다 Ms점이 증가함을 알 수 있었다.
4. X-ray회절 시험으로 모상인 B2상과 B19'상을 관찰 할 수 있었으며, 850°C에서 1시간 열처리 후 소입한 분말의 경우 열처리 하지 않은 분말에 비하여 5at.%Cu를 첨가한 경우에는 B2상과 B19'마르텐사이

트상의 intensity가 모두 증가하였으나, 10at.%Cu를 첨가한 경우에는 열처리를 함으로서 B2상의 intensity는 감소하고 B19'상의 intensity는 증가하였다. 또한, 5at.%Cu분말의 입자크기를 다르게 한 경우에도 같은 결과를 얻을 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 특정연구 과제(94-0300-10-01-3)의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. L. C. Chang and T. A. Read: Trans. AIME, **191** (1951) 47.
2. K. Otsuka and K. Shimizu: Scr. Metall., **4** (1970) 469.
3. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley: J. Appl. Phys., **34** (1963) 1475.
4. J. Perkins: New York PlenumPress (1995) 517.
5. D. Wollants, J. R. Ross and L. Delaey: Scripta Met., **14** (1980) 1217.
6. S. Miyazaki and K. Otsuka: Japan Bulletin of Met, **22** (1983) 33.
7. O. Mercier and K. N. Melton: J. of Appl. phys., **52** (1981) 1030.
8. Y. Shugo, F. Hasegawa and T. Honma: Inst. Mineral Metall., **37** (1981) 79.
9. T. H. Nam, T. Saburi, and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **31** (1990) 262, 959.
10. T. H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **31** (1990) 1050.
11. Y. Shugo, F. Hasegawa and T. Honma: Inst. Mineral Metall., **37** (1981) 80-88.
12. T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu: Mater. Trans., JIM, **31** (1990) 262-269.
13. R. R. Bowles, D. L. Mancini and M. W. Toan: Manf. Eng., **98-5** (1989) 61.
14. 正木彰樹: 日本 ガスタ-ピンハ學會誌, 14-55 (1986) 14.
15. 中村敏則, 西山幸夫: 鐵と鋼, **73-3** (1987) 662.
16. H. Kato, T. Koyari, S. Miura, K. Isonishi and M. Tokizane: Scripta Metall., **24** (1990) 2335-2340.
17. T. H. Nam, S. G. Hur and I. S. Ahn: Metals and Mater., **4** (1998) 61-66.
18. S. M. Green, D. M. Grant and N. R. Kelly: Powder Metall., **40** (1997) 43-47.
19. 차성수, 남태현, 안인섭, 정형식: 한국분말야금학회지, **3** (1996) 174-180.