

Manufacturing of Cu-Zn-Al shape memory alloy using spark plasma sintering

No-Jin Park[†], In-Sung Lee, Kyeong-Sik Cho and Sungjin Kim

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received April 30, 2002)

(Accepted July 24, 2002)

Abstract The CuZnAl alloys have some advantages against other shape memory alloys, such as the widely variable transformation temperature, the low cost and easy fabrication. The alloys have been produced mostly by metallurgical methods. Thereby a tendency to large grain sizes is observed, which causes brittle properties of the materials. In order to avoid these deficiencies a special powder metallurgical process, SPS(spark plasma sintering), is applied in the present investigation. The starting materials were the pure (99.9%) Cu, Zn and Al element powders with different particle size. The relatively fine grained and homogeneous Cu-24.78Zn-9.11Al (at.%) and Cu-13.22Zn-17.24Al (at.%) shape memory alloys were obtained using the powders with size of 75~150 μm. The average grain size is about 70 μm and the phases at room temperature are the austenitic and martensitic phase respectively.

Key words CuZnAl shape memory alloy, Spark plasma sintering, Powder metallurgy

SPS법을 이용한 CuZnAl계 형상기억합금의 제조

박노진[†], 이인성, 조경식, 김성진

금오공과대학교 재료공학전공, 구미, 730-701

(2002년 4월 30일 접수)

(2002년 7월 24일 심사완료)

요약 CuZnAl계 형상기억합금은 경제성, 열간 가공성 등이 우수하며 변태온도의 조절이 쉬운 등 여러 장점을 가지고 있으나, 열간 가공 중에 결정립이 쉽게 커지며, 취성이 심하고, 열이력에 대해서 형상기억 효과가 빨리 감소되는 등의 단점이 있다. 이러한 단점들은 결정립크기를 미세화함으로써 어느 정도 해소할 수 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 Cu-24.78Zn-9.11Al(at.%)과 Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%)의 조성을 갖으며 비교적 작은 결정립크기를 갖는 형상기억합금을 99.9% 이상의 순도를 갖는 Cu, Zn 및 Al 원소분말을 이용하여 SPS(spark plasma sintering) 방법으로 제조하였다. SPS 공정을 통하여 원소분말을 이용한 합금화가 가능함을 확인하였으며, 75~150 μm 크기의 원소분말을 이용하여 제조한 경우, 두 조성 모두에서 약 70 μm의 결정립크기를 얻을 수 있었으며, 조성에 따라 상온에서 오스테나이트 단상 혹은 마르텐사이트 단상을 나타냄을 확인하였다.

1. 서론

형상기억합금은 특정한 열적 혹은 기계적 처리 후, 열에 의해 형태가 변화되거나 의탄성, 방진 등의 특성을 나타내는 합금을 말한다. 이러한 형상기억특성은 재료의 마르텐사이트 상변태에 의한 현상이며, 이러한 특성을 갖는 합금의 종류는 다양하나, 그 중에서 실용화되고 있는 것은 NiTi-계와 Cu-계 합금이 대표적이다. NiTi-계는 Cu-계 합금에 비하여 가격은 비싸지만 형상 회복량, 내식성, 피로 특성, 내마모성, 생체 친화성이 양호하여 현

재 널리 이용되고 있는 합금이다. 이에 비해 Cu-계 합금은 경제성, 열간 가공성, 전도도 등이 우수하며, 변태온도 구간이 넓어 변태온도의 조절이 쉬운 등 여러 장점을 가지고 있으나, 열간 가공 중에 결정립이 쉽게 커지는 경향이 있고 더구나 탄성이방성지수($A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 8 \sim 19$)가 높기 때문에 취성이 심하고, 사용 시 필히 겪어야 하는 열이력에 대해서 변태온도가 변하며 형상기억 효과가 빨리 감소되는 등의 단점이 있다[1, 2]. 이러한 단점을 해소하기 위한 방법의 일환으로 미세한 결정립을 갖는 합금을 제조하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다[3-11]. 여러 방법 중에서 분말야금법을 이용한 연구도 진행되고 있는데, 분말공정에서 피할 수 없는 산화물과 불순물의 영향으로 인한 형상기억효과의 저하 및 소결성의 저하, 그리고 긴 소결시간에 의한 결정립의 조대화

[†]Corresponding author

Tel: +82-54-467-4337

Fax: +82-54-467-4478

E-mail: njpark@kumoh.ac.kr

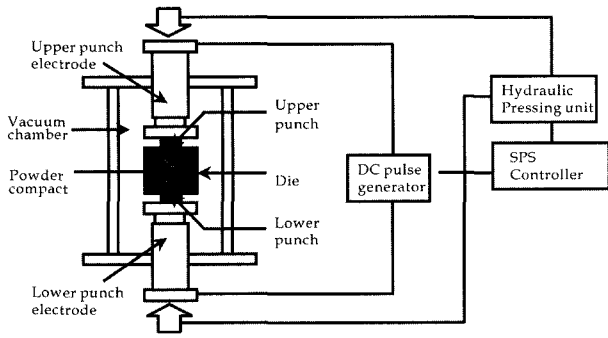


Fig. 1. Schematic diagram of spark plasma sintering apparatus.

다량의 에너지 소비 등은 제조에 있어서 극복해야할 문제점으로 지적되고 있다[7-9].

본 연구는 이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 SPS (spark plasma sintering) 기술을 이용하여 미세한 결정립을 갖는 CuZnAl 합금을 제조하고자 하였다. SPS는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 분말을 graphite형에 장입하고 20~50 MPa의 압력을 가함과 동시에 양쪽 전극으로 사용하는 graphite 상하 punch에 특수 펄스 전류를 통전시켜 내부의 가압·접촉된 원료 압분체 개별입자 사이에서 방전에 기인한 플라즈마가 생성되어 압분체를 짧은 시간(1~20분)에 소결시키는 기술이다[12, 13]. 이는 종래의 hot pressing과 공정은 비슷하나, 치밀화를 촉진하는 구동력이 외부의 하중에 주울 열이 더해지는 특징이 있다. 여기서 주울 열은 샘플을 가압하는 압력다이를 양극으로 사용 직류펄스 전류를 공급하면 원래 장입된 압분체 시편에서 스파크로 생성하게 되는데, 시편의 mass 이동을 촉진하여 치밀화를 급속히 진행시킨다. 이러한 소결방식은 불필요한 입성장을 억제하고 최종 미세구조

가 아주 작은 결정립을 갖도록 하는데 유용하다. 이 기술은 비교적 최근에 개발된 기술로 형상기억합금의 제조에 사용한 예는 NiTi-계 합금의 경우에만 보고되고 있으며[14, 15], Cu-계 합금의 제조에 이용된 예는 아직 보고되어 있지 않다.

본 실험에서는 이 기술을 이용하여 결정립미세화 이외에도 Cu, Zn, Al 원소분말을 낮은 온도에서 소결하는 과정에서 합금화할 수 있는 가능성을 연구하였는데, 이는 합금분말을 이용하지 않음으로써 공정을 단축시킬 수 있는 좋은 제조방법이 될 수 있음을 뜻한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 Cu, Zn, Al 분말은 모두 99.9% 이상의 순도를 갖는 원소분말이었으며, 분말의 크기에 따른 합금화 거동 및 결정립크기의 변화를 관찰하기 위하여 평균 입도가 15~30 μm인 작은 분말과 75~150 μm의 크기를 갖는 큰 분말을 이용하였다. 합금의 조성은 화학 조성에 따라 변화하는 형상기억합금의 변태온도를 고려하여[16] 상온에서 규칙적자인 오스테나이트상(ordered β₁-single phase)을 나타내는 Cu-24.78Zn-9.11Al(at.%)과 마르텐사이트상을 갖는 Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%)을 택하였다. 상온에서 합금의 초탄성과 방진특성을 이용하기 위해서는 일반적으로 오스테나이트상의 합금을, 일방향 및 이방향 형상기억특성에 응용하기 위해서는 마르텐사이트상을 나타내는 합금을 이용하는데[1], 본 연구에서는 두 경우 모두 SPS를 이용한 합금의 제조가 가능한지를 확인하고자하였다. Fig. 2에는 알려져 있는 Cu-Zn-Al 합

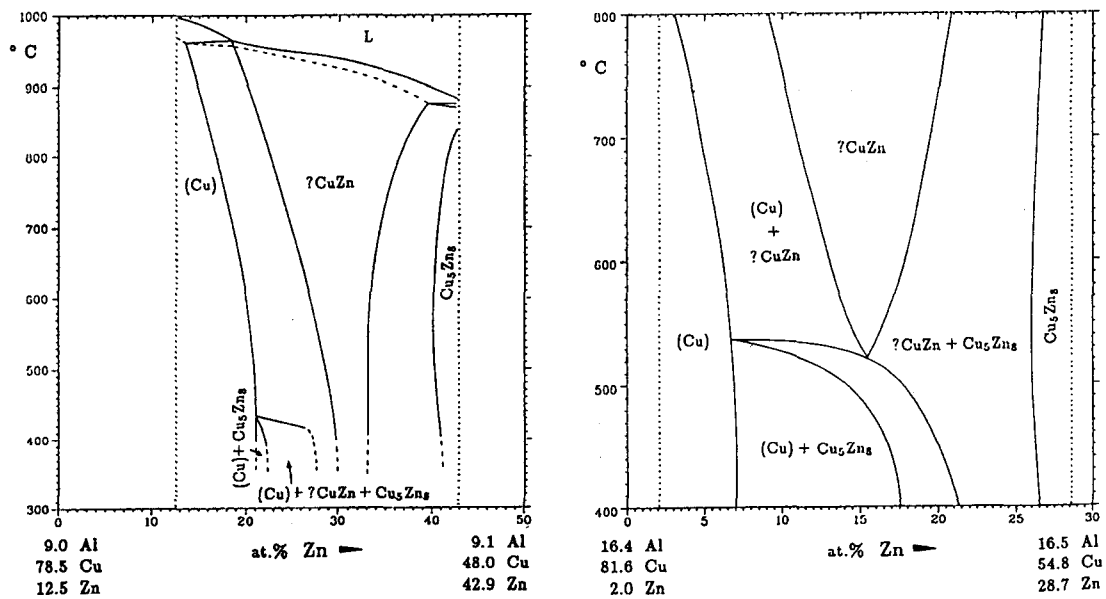


Fig. 2. Sections of Cu-Zn-Al phase diagram with 9.0 at.% and 16.5 at.% Al [17].

금의 상태도에서[17] 본 연구에서 사용한 조성과 유사한 조성이 나타나는 9.1 at.%와 16.4 at.%의 Al을 함유하는 부분의 상태도를 나타내었다.

SPS 공정은 각 원소분말의 서로 다른 용융점을 고려하여 승온 중에 200°C에서 20분, 400°C에서 20분 그리고 최고온도인 650°C에서 20분 유지하며 압축소결하여 분말을 치밀화 및 합금화한 후 냉각하였다. 승온속도는 100°C/min 그리고 압력은 32 MPa를 가하면서 진공에서 실험을 하였으며, 지름 20 mm disk 형태의 시편을 제조하였다. 소결 후 시편은 SPS 기기 내에서 냉각하였는데 650°C에서 150°C까지 냉각하는데 25분 소요되었다. 제조된 시편의 밀도는 Archimedes의 방법으로 측정하여 이론밀도의 95% 이상을 나타냄을 확인하였다. 본 연구에서 적용한 온도, 유지시간, 압력 등의 조건은 예비실험을 통하여 가능한 낮은 온도에서 균일하고 치밀한 합금을 얻을 수 있는 조건으로 결정하였다. 온도 상승과정에서 200, 400, 650°C에서 각각 10분 이상 유지한 경우에만 합금화를 성공할 수 있었으며, 최종온도가 650°C 보다 낮은 경우에는 치밀하며 균일한 합금을 얻을 수 없었다.

SPS 공정 후, 형상기억능을 부여하기 위하여, 즉 각 조성에 따라 오스테나이트 혹은 마르텐사이트 단상을 갖게 하기 위하여 일반 열처리로를 이용하여 800°C에서 20분 유지한 후 수냉하였다. 이는 SPS 공정에서도 800°C 까지 가열할 수 있지만 본 실험에서 사용한 SPS 기기의 특성상 단상을 갖게 하기 위한 급냉을 할 수 없기 때문에 별도의 열처리를 통하여 형상기억합금을 제조하였다.

SPS 공정과 열처리 후, 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 결정립 크기는 선분법을 이용하여 구하였다. 생성된 상(phase)의 확인은 조직사진과 X-선 회절 pattern(Co K α -선 이용)을 이용하여 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu-24.78Zn-9.11Al(at.%)

제조공정의 각 단계에서 측정된 조직사진과 XRD pattern을 Figs. 3, 4에 나타내었다. Fig. 3(a), (b)는 초기 원소분말의 크기가 15~30 μm 인 작은 분말을 이용하여, Fig. 3(c), (d)는 75~150 μm 의 크기를 갖는 큰 분말을 이용하여 제조한 시편의 조직사진이다. 그리고 Fig. 3(a), (c)는 SPS공정의 온도 상승과정에서 합금화를 위하여 200, 400, 650°C에서 각각 20분 유지한 후 냉각한 조직이며, Fig. 3(b), (d)는 이를 형상기억능을 부여하기 위하여 800°C에서 20분 동안 열처리한 후 수냉한 조직 사진이다.

SPS 공정 직후의 미세조직은 밝은 색의 α -상과 어두운 색의 β -상이 균일하게 섞여있음을 보여주고 있으며 (Fig. 2(a)의 상태도에서는 α -상은 (Cu)로, β -상은 CuZn으로 표기), 초기 분말의 크기가 작은 경우가(Fig. 3(a)) 큰 경우보다(Fig. 3(c)) 각 상이 더 미세하게 혼재되어 있음을 알 수 있다. α -상과 β -상이 공존하는 것은 Fig.

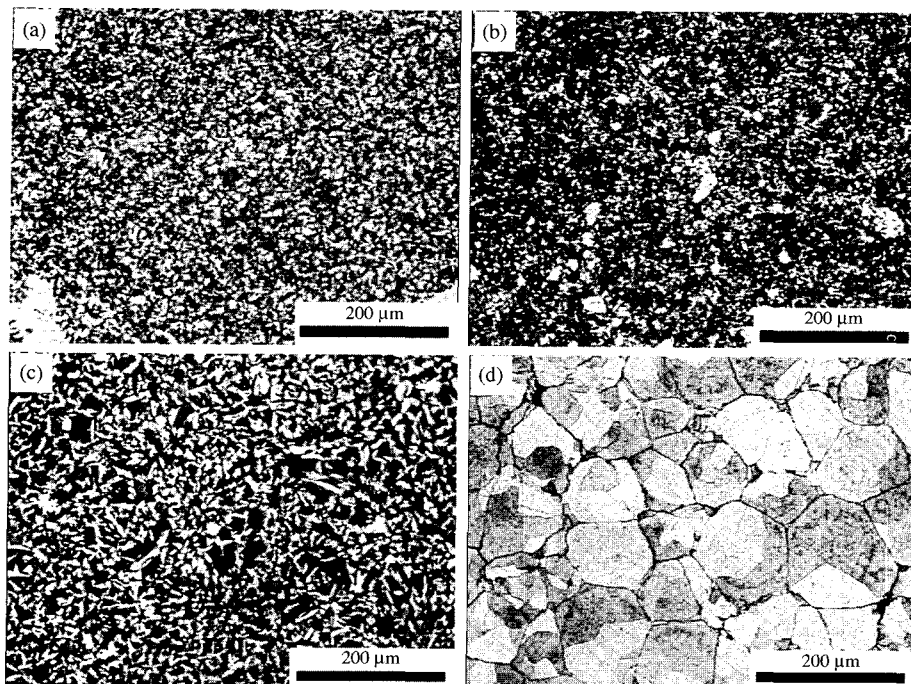


Fig. 3. Optical micrographs of the Cu-24.78Zn-9.11Al (at.%) alloy (a) after SPS (b) after SPS and heat treatment at 800°C with powder size of 15~30 μm and (c) after SPS, (d) after SPS and heat treatment at 800°C with powder size of 75~150 μm .

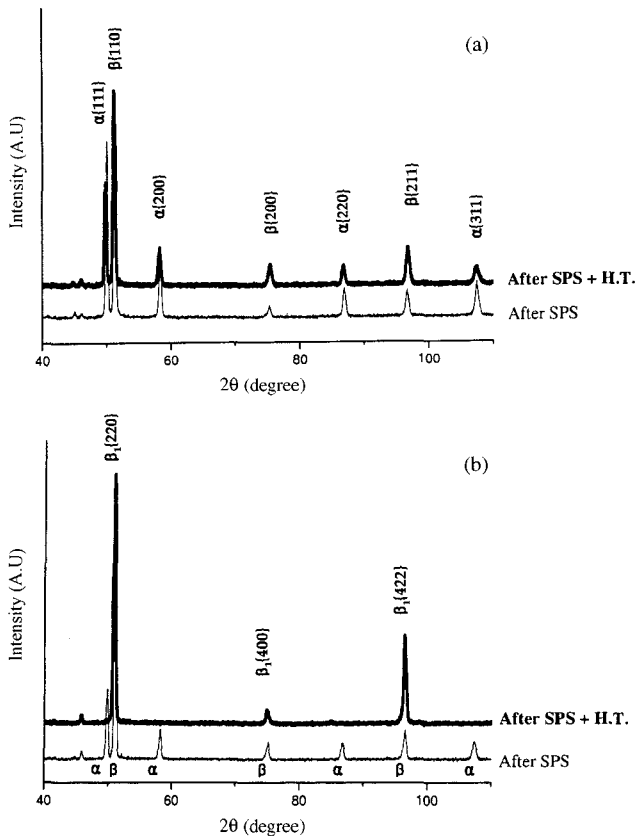


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Cu-24.78Zn-9.11Al (at.%) alloys with powder size of (a) 15~30 μm and (b) 75~150 μm .

4의 XRD pattern에서도 확인할 수 있으며, 또한 Cu, Zn, Al 원소의 회절 peak이 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 완전히 합금화되었음을 알 수 있다. XRD pattern 으로부터 α -상은 격자상수가 3.680 Å인 fcc 결정구조, β -상은 2.933 Å인 bcc 결정구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 2(a)의 상태도에 의하면 냉각과정 중 약 420°C 부근에서 ($\alpha + \beta$)-상으로부터 Cu_5Zn_8 로 표기되는 γ -상이 석출되어야하나 XRD pattern에서 전혀 확인할 수 없었는데 이는 γ -상의 분말이 매우 작거나, 650°C에서 150°C까지 냉각하는데 소요되는 25분의 냉각속도가 γ -상이 석출될 수 있을 정도로 충분한 서냉이 아니었음을 나타낸다. 이는 본 실험과 유사한 조성을 갖는 합금에서 연구한 TTT-diagram에서 확인할 수 있는데[18], γ -상이 400°C에서 가장 빠르게 석출되지만 최소한 1시간 이상 유지하여야 비로소 γ -상을 얻을 수 있음을 보고하고 있다.

작은 초기분말을 이용하여 SPS 공정 후 800°C에서 20분 유지한 후 수냉한 시편의 조직사진(Fig. 3(b))을 보면 약 2 μm 의 평균 결정립크기를 갖는 매우 작은 결정립이 발달된 것을 보여주고 있는데, 조직사진과 Fig. 4(a)의 XRD pattern에서 보듯이 열처리 전의 시편보다 β -상의 분말이 높아졌지만 여전히 ($\alpha + \beta$)-상을 나타내고 있다. 그러나 초기분말의 크기가 75~150 μm 로 큰 경우(Fig.

3(d), 4(b))에는 열처리 후에 격자상수가 5.887 Å를 갖는 오스테나이트인 β_1 규칙용체 단상으로 존재함을 확인하였으며, 이 때 평균 결정립크기는 72 μm 로 작은 초기분말을 이용한 경우보다 조대함을 나타내고 있다.

Cu-Zn-Al 합금은 결정립성장이 매우 빠른 합금으로, 용융법으로 제조하는 경우 1~2 mm의 큰 결정립이 생성됨을 보여주고 있으며, 결정립성장을 억제하기 위하여 제3원소를 첨가하면 100~300 μm 의 결정립크기를 나타내며, 특히 Zr, Ti 등을 첨가하면 100 μm 이하의 결정립을 얻을 수 있음이 보고되고 있다[3-6]. 따라서 본 실험에서 얻은 결정립크기는 미세화원소를 첨가하지 않은 합금으로서 비교적 미세한 결정립으로 판단되며, 냉간가공을 통해 결정립을 미세하게 제조한 결과와[10, 11] 유사한 결정립크기이다. 기존의 분말야금학적으로 제조된 결과는 수십 μm 의 작은 결정립크기를 나타내기도 하며 [7], 가공 및 열처리에 따라 수백 μm 의 크기까지 성장하는 결과도[8] 보여주고 있다. 또한 기존의 방법은, 분말을 혼합기에서 장시간 혼합 후 고압을 이용하여 압축한 후 800°C 이상의 온도에서 1시간 이상 소결하고 다시 형상기억능을 부과하는 열처리를 수행해야하는[7-9] 복잡한 과정을 거쳐야 하므로 본 연구에서 이용한 SPS 공정보다 비경제적이라고 생각된다.

초기분말의 크기가 작을 때, 매우 미세한 결정립으로 되는 원인과 단상으로 변태되지 않고 ($\alpha + \beta$)-상으로 나타나는 이유는 분말의 표면에 존재하는 산화층 등의 영향으로 결정립 성장이 방해되어 나타나는 결과로 추측되나 이와 관련하여 향후 더 자세한 연구가 필요하다고 생각된다.

3.2. Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%)

실험 각 단계에서 측정한 조직사진과 XRD pattern을 Figs. 5, 6에 나타내었다. Fig. 5(a), (b)는 초기분말의 크기가 15~30 μm , Fig. 5(c), (d)는 75~150 μm 의 크기를 갖는 분말을 이용하여 제조한 시편의 조직사진이다. Fig. 5(a), (c)는 SPS 공정의 온도 상승과정에서 200°C, 400°C 그리고 650°C에서 각각 20분 유지한 후 냉각한 조직이며, Fig. 5(b), (d)는 이를 800°C에서 20분 동안 열처리한 후 수냉한 조직사진이다. 이 조성을 갖는 합금에서도 전술한 조성의 합금과 동일하게 SPS 공정 후에는 α -상과 β -상이 혼재하는 조직을 나타내고 있으며, Fig. 6의 XRD pattern에서 Cu, Zn, Al 원소의 회절 peak을 전혀 관찰할 수 없는 것으로 보아 완전히 합금화되었음을 알 수 있다. 그리고 α -상은 격자상수가 3.700 Å인 fcc 결정구조, β -상은 2.903 Å인 bcc 결정구조를 갖고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)의 상태도에 의하면 이 조성에서도 상온에서 γ -상이 석출되어야하나 XRD pattern에서 확인할 수 없었다. 이는 전술한 합금과 같이 냉각속도에

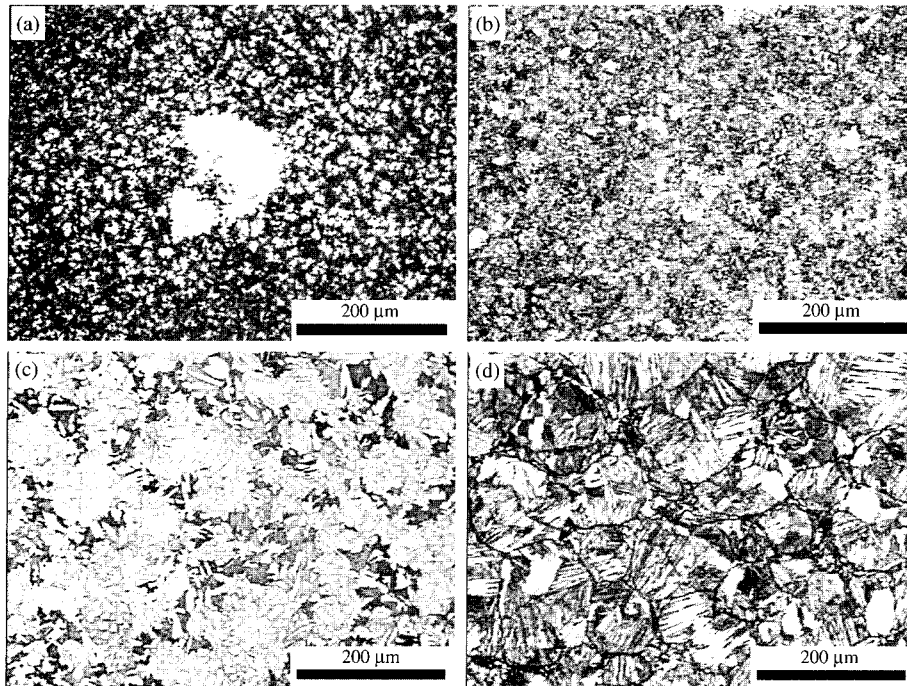


Fig. 5. Optical micrographs of the Cu-13.22Zn-17.24Al (at.%) alloy (a) after SPS (b) after SPS and heat treatment at 800°C with powder size of 15~30 μm and (c) after SPS (d) after SPS and heat treatment at 800°C with powder size of 75~150 μm.

의한 영향으로 생각된다. 또한 초기 분말의 크기가 작은 경우, Fig. 5(a)에서 보여주는 것과 같이 α상이 불균일

하게 크게 성장한 부분도 있음을 보여주고 있다.

SPS 공정 후 800°C에서 열처리 한 시편의 조직사진을 보면 15~30 μm의 작은 초기분말을 이용한 경우(Fig. 5(b)) 평균 결정립 크기가 약 2.5 μm로 매우 작게 발달 되었고, 75~150 μm의 크기의 분말을 이용한 경우(Fig. 5(d)) 결정립은 평균 70 μm임을 알 수 있으며 마르텐사이트 특유의 판상 미세구조를 볼 수 있다. Fig. 6의 XRD pattern에서 보듯이 열처리 후에는 초기분말의 크기와 관계없이 모두 단사정계의 결정구조를 갖는 18R 마르텐사이트 단상을 나타내고 있다. 그러나 XRD pattern을 통해 분석된 격자상수는 작은 초기분말을 이용한 경우 $a = 4.422 \text{ \AA}$, $b = 5.310 \text{ \AA}$, $c = 38.138$, $\beta = 88.93^\circ$ 로 나타났으며 큰 분말을 이용한 경우 $a = 4.452 \text{ \AA}$, $b = 5.307 \text{ \AA}$, $c = 38.511$, $\beta = 88.14^\circ$ 로 약간의 차이가 나타났는데 이 역시 분말의 표면에 존재하는 산화층 등의 영향으로 합금의 조성이 미소하게 변화한 결과로 추측된다.

이상의 결과에서 Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%) 합금은 초기분말의 크기와 무관하게 얻고자했던 마르텐사이트 단상을 얻을 수 있었으며, 초기분말의 크기가 작으면 평균 결정립 크기도 작아짐을 확인하였다.

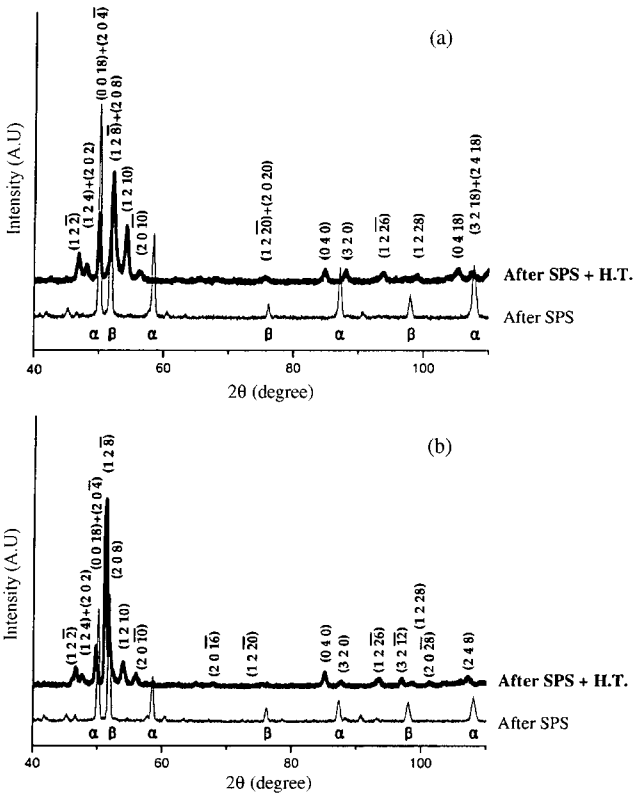


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cu-13.22Zn-17.24Al (at.%) alloys with powder size of (a) 15~30 μm and (b) 75~150 μm.

4. 결 론

Cu-24.78Zn-9.11Al(at.%)과 Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%)의 조성을 갖는 형상기억합금을 99.9% 이상의 순도를

갖는 Cu, Zn, Al 원소분말을 이용하여 SPS(spark plasma sintering) 공정을 이용하여 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 비교적 낮은 온도인 650°C에서 20분 소결하여도 SPS 공정을 이용하면 원소분말을 이용한 합금화가 가능함을 확인하였다.

2) 입자크기가 15~30 μm 인 원소분말을 이용하여 제조한 경우, 평균 크기가 약 2 μm 인 매우 작은 결정립을 갖는 합금을 얻을 수 있었다. 상온에서 Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%)합금은 마르텐사이트 단상을 나타내었으나, Cu-24.78Zn-9.11Al(at.%)합금의 경우 800°C에서 20분 동안 열처리하여도 단상을 얻을 수 없었다.

3) 75~150 μm 의 크기를 갖는 분말을 이용하여 제조한 경우, 두 조성 모두에서 약 70 μm 의 결정립 크기를 얻을 수 있었으며, 상온에서 Cu-13.22Zn-17.24Al(at.%)합금은 마르텐사이트 단상, Cu-24.78Zn-9.11Al(at.%)합금은 오스테나이트 단상을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stoeckel and C.M. Wayman, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys", Butterworth-Heinemann Ltd, London (1990).
- [2] Z. Nishiyama, "Martensitic Transformation", Academic Press (1978).
- [3] J.S. Lee and C.M. Wayman, "Grain Refinement of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", Metallographie 19 (1986) 401.
- [4] K. Murakami, Y. Murakami, K. Mishima and Y. Ikai, "Degradation and Improvement of Shape Memory Effect of Cu-Base Alloys", J. Japan Int. Metals 48 (1984) 115.
- [5] C.S. Choi and I.S. Chung, "The Effects of Grain Refining on the Ductility and the Thermocycling Properties in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys", J. Korean. Inst. Met. & Mater. 34 (1996) 680.
- [6] J. Janssen, F. Willems, B. Verelst, J. Maertens and L. Delaey, "The Fatigue Properties of Some Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", J. de Physique 43 (1982) C4-809.
- [7] N. Nakanishi and T. Shigematsu, "Characteristics of Cu-Zn-Al Alloys Produced by Powder-Metallurgical Method", Bull. Japan Int. Metals 28 (1989) 659.
- [8] Y.T. Choi and I.S. Chung, "Study on the Manufacturing Process of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy by Powder Metallurgy", J. Korean Inst. Met. & Mater. 28 (1990) 857.
- [9] Y.T. Choi and B.S. Ryu, "A Study on the Manufacturing Process of Cu Base SMA by Rapid Solidified Powder", KIMM report (1995).
- [10] N.J. Park, C.Q. Wang and H.J. Bunge, "Texture Development of Cold Drawn Wires in ($\alpha + \beta$) CuZnAl Shape Memory Alloys", Mat. Sci. Forum 157 (1994) 827.
- [11] S.B. Yi and N.J. Park, "The Effect of Cold-Rolling on Microstructure and Transformation Behavior of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy", Korean J. Materials Research 9 (1999) 322.
- [12] M. Tokita, "Trend in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", J. Powder Tech. Japan 30 (1993) 790.
- [13] K.-S. Cho, S. Kim, S.-H. Beak, H.-J. Choi and J.-G. Lee, "The Effect of La-silicon Oxynitride on the Densification of Si₃N₄ Ceramics by Spark Plasma Sintering", J. Kor. Ceram. Soc. 38 (2001) 687.
- [14] M. Iyama *et al.*, "Microstructure of Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy by MA/SPS process", Abstracts of 1999 annual meeting of JSPM (1999) 237.
- [15] T. Muraoka and T. Asaoka, "Development of SMA Powder Dispersed Materials by SPS process", Abstracts of 1999 annual meeting of JSPM (1999) 238.
- [16] L. Delaey, A. Deruyttere, E. Aernoudt and J.R. Roos, "Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Copper-Zinc-Aluminium Alloys", INCRA Report 78R1, Belgium (1978).
- [17] P. Villas, A. Prince and H. Okamoto, "Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams", ASM International 3 (1990).
- [18] L. Delaey and R. De Vos, "TTT-Diagrams of Some Copper-Zinc-Aluminium Alloys", Z. Metallkde. 70 (1979) 33.