

논문

Gas atomization 으로 제조된 Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ 합금 분말의 상변태 거동

김연욱 · 정영수 * · 최은수 ** · 남태현 ***† · 임연민 ***

계명대학교 신소재공학과, *중앙대학교 토목공학과,
홍익대학교 토목공학과, *국립경상대학교 신소재공학부

Martensitic Transformation Behaviors of Gas Atomized Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ Powders

Yoen-wook Kim, Young-soo Chung*, Eun-soo Choi**, Tae-hyun Nam***†, and Yeon-min Im***

Dept. of Advanced Materials Eng., Keimyung University, Daegu, 704-701, Korea

*Dept. of Civil Eng, Chungang University, Seoul, 156-756, Korea

**Dept. of Civil Eng., Hongik University, Seoul, 121-791, Korea

***Division of Materials Eng., Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea

Abstract

For the fabrication of bulk near-net-shape Ti-Ni-Cu shape memory alloys, consolidation of Ti-Ni-Cu alloy powders are useful because of their brittle property. In the present study, Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ shape memory alloy powders were prepared by gas atomization and martensitic transformation temperatures and microstructures of those powders were investigated as a function of powder size. The size distribution of the powders was measured by conventional sieving, and sieved powders with the specific size range of 25 to 150 μm were chosen for this examination. XRD analysis showed that the B2-B19 martensitic transformation occurred in the powders. In DSC curves of the as-atomized Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ powders as a function of powder size, only one clear peak was found on each cooling and heating curve. The martensitic transformation start temperature(M_s) of the 25-50 μm powders was 31.5°C. The M_s increased with increasing powder size and the difference of M_s between 25-50 μm powders and 100-150 μm powders is only 1°C. The typical microstructure of the rapidly solidified powders showed cellular morphology and very small pores were observed in intercellular regions.

Key words : Ti-Ni-Cu shape memory alloy, Gas atomization, Rapidly solidified powder, Martensitic transformation.

(Received January 1, 2011 ; Accepted January 22, 2011)

1. 서 론

Ti-Ni계 형상기억합금은 우수한 형상기억 특성과 초탄성 특성 때문에 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 고강도와 연성을 가진 실용적인 형상기억합금으로서 액추에이터, 온도센서, 의료용 생체재료, 우주항공재료 등 다양한 분야에서 넓게 활용되고 있다[1]. Ti-Ni합금 결정구조는 CsCl 구조인 cubic(B2) 모상과 monoclinic(B19') 마르텐사이트상 만이 존재하며, 석출물이 존재하거나 또는 Fe, Cu, Mo 등의 제3원소를 소량 첨가할 경우에 냉각 시, 마르텐사이트 변태가 억제되어 B2상과 마르텐사이트 상 사이에 orthorhombic(B19) 결정구조를 갖는 R상 변태가 일어난다. 이러한 B2-R 변태도 B2-B19' 변태와 같이 형상기억 효과를 나타내며, B2-R 변태는 비교적 작은 약 0.8% 변태 변형량, 약 20°C의 높은 변태이력을 가지는 반면, B2-B19' 변태는 비교적 큰 약 7%의 변태 변형량과 약 10°C의 작은 변태 이력을 갖는다. 특히 Ti-Ni-Cu 형상기억합금은 Cu농도가

10 at.% 이상인 경우 B2-B19-B19' 2단계 변태거동을 나타낸다 [2]. Ti-Ni-Cu합금의 B2-B19 변태의 변태 시, 변형량과 변태이력은 Ti-Ni합금의 B2-B19' 변태와 B2-R 변태의 중간 값을 가지며 열싸이클에 대한 안정성이 우수하여 액추에이터 구동소자에 적합하다고 알려져 있다[3].

형상기억합금을 구동소자로 응용하기 위해서는 박판 혹은 선재 형태로 가공되어야 한다. 그러나 Cu의 농도가 10 at.% 이상인 Ti-Ni-Cu 합금은 소성가공성이 매우 열악하여 선재나 판재로 기계적 가공이 불가능하기 때문에 액추에이터로 활용하기에 실질적인 제약을 받는다[4,5]. 따라서 bulk 연마법, 박막 제조법 및 급냉응고법인 melt spinning 등을 고려할 수 있다. 한편 시편 연마법은 경우에는 정확한 두께의 제어가 어렵고, sputtering 등의 박막제조법은 각 성분의 증기압 차이로 인하여 시편조성 제어 어려움으로 조성에 민감한 형상기억효과를 얻는 데 많은 어려움이 있다. Melt spinner는 두께가 50 μm 이하인 리본을 제조하기 때문에 급냉응고 효과를 최대한으로 얻을 수 있지만

†E-mail : tahynam@gnu.ac.kr

형상과 두께에 제약이 따른다.

그러나 분말야금법을 이용하면 가공성이 열악한 Ti-Ni-Cu 형상기억합금을 복잡한 형상까지도 가공이 가능하다. 또한 형상기억합금을 gas atomization을 이용하여 합금 분말로 제조하는 급냉응고 기술을 적용하면 응고조직의 미세화, 용질원자 고용량의 증가, 비정질 및 미세 분산상의 형성 등의 효과를 얻을 수 있다. Melt spinning법으로 제조된 Ti-Ni-Cu 형상기억합금 리본의 연구한 결과에 따르면 응고조직의 변화가 형상기억합금의 상변태 거동과 형상기억 특성을 결정하는 중요한 요인이 되는 것으로 보고되었다[6]. 따라서 본 연구에서는 gas atomization 급냉응고법을 이용하여 Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ 합금 분말을 제조하였고, 제조된 합금 분말의 마르텐사이트 변태거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀(at.%) 모합금은 진공유도용해로(vacuum induction melting furnace)를 사용하여 제조하였다. 스펀지 Ti(순도 99.8%), 입상 Ni(순도 99.9%), 무산소 Cu(순도 99.9%)를 소정의 조성대로 고순도 흑연도가니에 장입하고 1×10^{-5} torr의 고진공 분위기에서 용해한 후 연철 몰드에 부어 직경 50 mm, 길이 150 mm 원통형의 모합금을 제조하였다. 형상기억합금 분말을 제조하기 위해서 합금의 고온 산화방지와 용탕공급 및 가스 분사가 용이하도록 고안된 vacuum gas atomizer 급냉응고 장비를 사용하였다. 모합금을 적당한 크기로 절단한 후, 초음파 세척기로 세척하여 건조하고, 합금 용탕과 반응을 억제하기 위하여 고순도 흑연도가니, orifice 및 stopper는 BN로 얇게 코팅하고 충분히 건조한 후에 준비된 시편을 약 900 g 정도를 도가니에 장입하였다. 진공장비인 로터리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 5×10^{-5} torr 이상의 고진공을 유지한 후, 유도용해 장치를 이용하여 1450°C까지 가열하여 모합금을 용해하였다. 용해된 금속은 orifice로 용탕누출을 차단하기 위하여 도가니 중심에 설치된 stopper를 들어올려 6 mm 직경의 오리피스를 통하여 유출시키는 동시에 1.2 MPa의 고압 아르곤 가스를 노즐에서 분사하여 수 μm 에서 200 μm 직경의 분말을 제조하였다. 이 때 진공챔버에 부하되는 압력은 로터리 펌프로 제거함으로써 대기의 유입을 차단하여 분무된 액적이 진공 및 불활성 분위기에서 응고되도록 한다.

제조된 형상기억합금 분말의 상변태 거동을 조사하기 위해 DSC 2010을 이용하여 시차주사열분석을 행하였다. 실험 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 가스를 60 ml/min의 속도로 흘려주며 실험하였고, 냉각과 가열 속도는 10°C/min으로 하였으며 냉각 시에는 액체질소를 사용하였다. Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ 합금 분말의 마르텐사이트상 및 모상의 결정구조를 분석하기 위하여 X선 회절시험을 하였으며, CuK α 선을 이용하였다. 본 실험에서 scanning speed는 2°/min, 2 θ 는 20~80°로 하였다. 분말의 미세조직은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 분말의 단면 관찰을 위하여 cold mounting시켜 기계연마를 한 후 H₂O : HNO₃ : HF = 10 : 5 : 1의 부피비의 에칭액에 약 10~20 초간 부식시켜 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Gas atomization으로 제조된 Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ 형상기억합금 분말의 크기 및 크기분포를 mechanical sieve를 이용하여 분석하였다. 분말 제조 시, 용탕의 무게와 gas atomization 작동시간을 이용하여 melt flow rate을 계산하였을 경우 약 4 kg/min이었으며, 가스 소비량을 이용하여 gas flow rate을 계산하면 약 1.0 Nm³/min이다. Table 1은 위의 공정조건에서 제조된 분말의 크기 분포를 나타내며, gas atomization으로 제조된 합금 분말의 약 370 g만 직경이 300 μm 이하의 분말로 분류되었다. 그러나 150 μm 이상의 분말인 경우에는 침상의 불규칙한 분말이 대부분이기 때문에 본 연구에서는 150 μm 이하의 분말만을 분류하여 사용하였다.

형상기억합금 분말의 미세응고조직은 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다. Fig. 1은 gas atomization으로 제조한 Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ 합금 분말의 전형적인 SEM 사진을 보여준다. Fig. 1(a)와 (b)의 사진은 gas atomization으로 제조한 분말의 외형과 표면조직을 나타내며, 일반적으로 큰 분말 주위에 아주 작은 분말들이 응착된 소위 위성분말(satellite powder)을 발견할 수 있고, 대부분의 분말이 완전한 구형의 형상을 보여주고 있다. Fig. 1(c)은 분말을 폴리싱하고 에칭한 후 촬영한 SEM 사진이며, 분말이 세포상(cellular)으로 응고된 미세조직을 보여준다. 특히 세포상 경계(cell boundary)를 따라서 미세한 기공을 발견할 수 있다. 용융 금속이 응고할 때 항상 수축이 일어난다. 분말이 응고할 때 미세한 세포상이 성장하면서 세포사이 마지막으로 응고하는 boundary를 따라서 수축공이 발생하는 것을 알 수 있다.

Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ 합금 분말의 마르텐사이트 변태 거동에 대한 DSC 분석결과는 Fig. 2의 시차열분석 곡선으로 표시하였다. 냉각 시 발열피크가 증가하기 시작하는 부분이 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)이며, 발열피크가 감소되는 부분이 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)이다. 반대로 가열 시 흡열피크가 발생하기 시작하는 부분은 모상(B2)인 오스텐나이트 변태 개시온도(A_s)이며, 흡열피크가 감소되는 부분을 오스텐나이트 변태 종료온도(A_f)가 된다. Fig. 2의 DSC 열분석 곡선에서 발열피크 및 흡열피크에 tangential extrapolation 방법으로 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)와 오스텐나이트 변태 종료온도(A_f)를 각각 측정하여 표시하

Table 1. Size distribution of Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ powders fabricated by gas atomization.

Size range (μm)	Weight (g)
25-50	101.93
50-75	51.4
75-100	65.8
100-150	72.8
150-200	41.7
200-300	30.9
300~	420.7
total	785.2

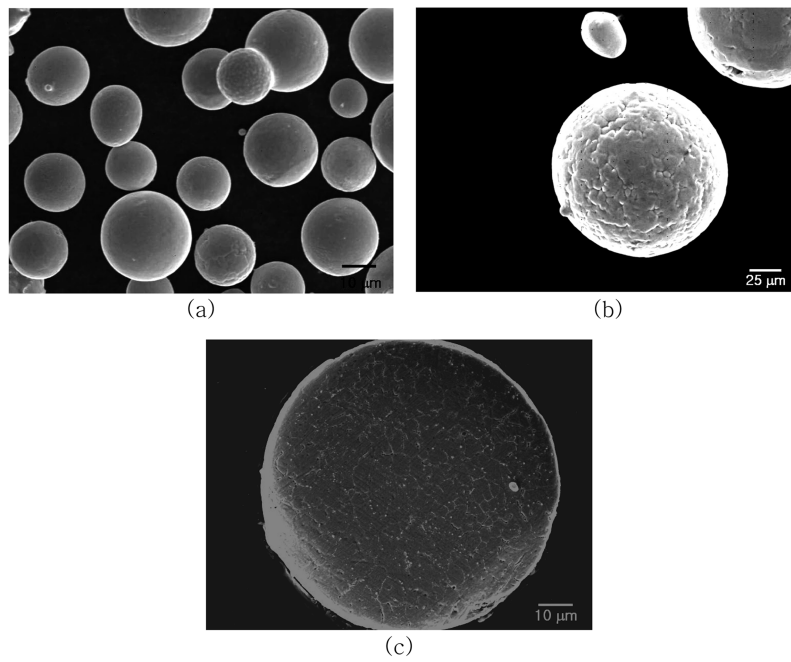


Fig. 1. SEM micrographs showing (a) the size distribution, (b) the typical surface and (c) the cross-sectioned morphology of the as-atomized powders.

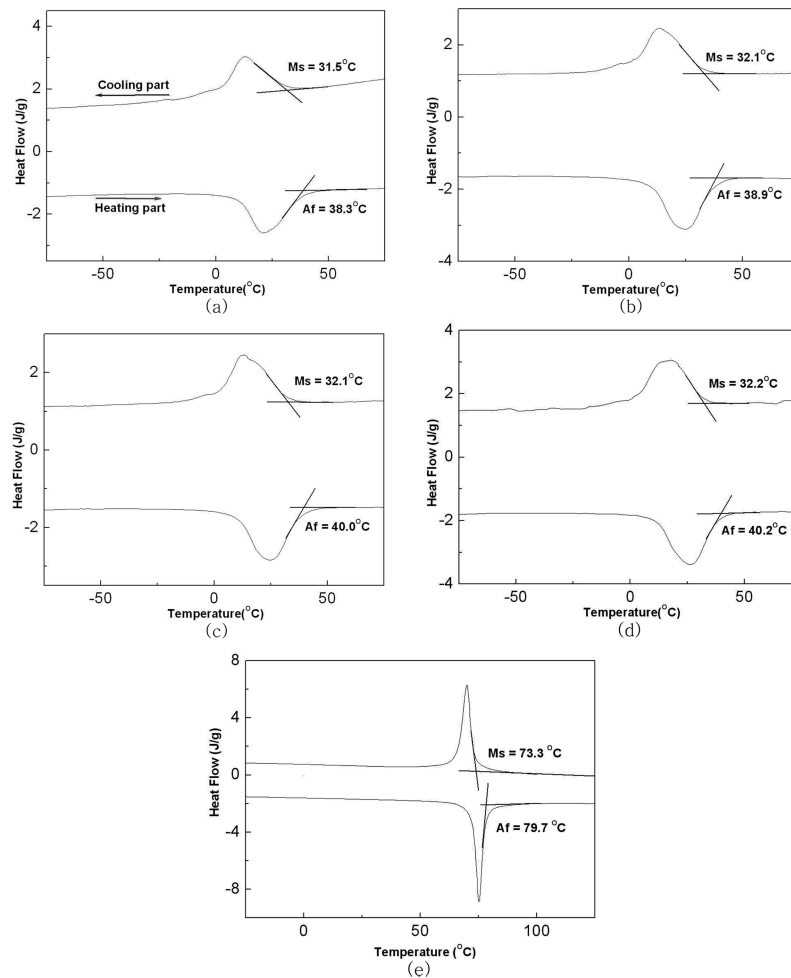


Fig. 2. DSC curves of as-atomized powders as a function of powder size. (a) 25-50 μm, (b) 50-75 μm, (c) 75-100 μm, (d) 100-150 μm, and (e) ingot.

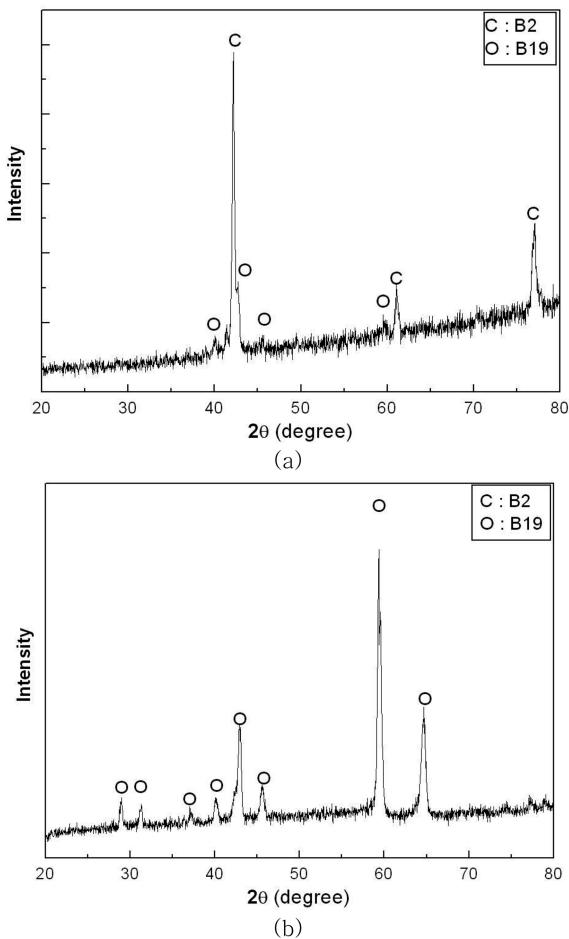


Fig. 3. XRD patterns of (a) as-solidified powders and (b) ingot of $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ alloy.

였다. 모든 크기의 분말과 모합금의 DSC 분석 중, 냉각에서 발열피크와 가열에서 흡열피크 각각 1개의 피크만을 보여준다. 이 결과는 모든 크기의 분말과 모합금은 1단계 마르텐사이트 변태를 수행한다는 사실을 반영한다. 이와 같은 마르텐사이트 변태 거동을 분석하기 위하여 분말과 모합금에 대하여 상온(25°C)에서 XRD 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)의 XRD 회절패턴은 75-100 μm 크기 분말의 결정구조를 분석한 결과이며, Fig. 2(c)의 DSC curve에서 보듯이 마르텐사이트 변태는 32.1°C에서 시작하여 5.0°C 종료하기 때문에 대부분 모상인 B2상의 회절피크가 대부분이며 마르텐사이트상인 B19 회절피크는 약하게 관찰된다. 모든 크기의 분말에서 이와 같이 B2(모상)과 B19(마르텐사이트상)만의 회절피크만 나타난다. 그러나 마르텐사이트 변태 개시온도(73°C)와 종료온도가 상온보다 훨씬 높은 모합금의 XRD 회절패턴(Fig. 3(b))에서는 마르텐사이트상의 B19 회절피크만 관찰되었다. 따라서 Fig. 2의 DSC curve에서 나타난 발열 및 흡열피크는 B2(cubic) \leftrightarrow B19(orthorhombic) 마르텐사이트 변태를 나타낸다. 이 결과는 주조법으로 제조된 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 형상기억합금과 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 형상기억합금 분말은 B2 \leftrightarrow B19의 1단계 마르텐사이트 변태를 수행한다는 사실을 반영한다.

일반적으로 Ti-Ni계 형상기억합금에서 마르텐사이트 변태는 응

고조직에 따라 크게 변한다고 알려졌다[7-10]. Gas atomization으로 제조된 분말의 경우, 분말의 크기가 작을수록 표면적/체적의 비율이 증가하면서 표면에서 열 축출이 용이하기 때문에, 분말이 작을수록 냉각속도가 증가한다. 따라서 분말 크기 변화에 따른 마르텐사이트 변태온도 변화를 분석하기 위하여 DSC 열분석 곡선에서 나타난 B2 \leftrightarrow B19 마르텐사이트 변태 피크에서 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)와 오스텐나이트 변태 종료온도(A_f)를 분말 크기 함수로 분석하여 Fig. 2에 표시하였다. 25-50 μm 크기의 형상기억합금 분말에서 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)는 31.5°C이며, 분말의 크기가 증가할수록 M_s 는 약간씩 증가하며, 150-200 μm 크기의 분말의 M_s 는 32.2°C로 증가한다. 또한 오스텐나이트 변태 종료온도(A_f) 역시 분말의 크기가 감소할수록 약간씩 감소하며, 25 μm 이하의 형상기억합금 분말에서 A_f 는 38.3°C로 최소가 된다. 따라서 형상기억합금 분말이 급냉응고될 수록 변태온도는 감소한다는 사실을 반영한다. 급냉응고될 수록 응고조직은 더욱 미세하게 되어 변태온도가 감소하는 것으로 사료된다. 더욱이 일반 주조된 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 모합금의 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)는 Fig. 2(e)에서 보듯이 73.3°C인 것을 고려할 때, 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 형상기억합금 분말의 변태온도는 응고조직의 미세화에 의하여 변태온도가 상당히 감소된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Gas atomization을 이용하여 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 형상기억합금 분말을 제조하여 급냉응고 효과에 따른 상변태 거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Gas atomization으로 급냉응고된 150 μm 이하의 분말은 완전한 구형의 형상이며 세포상(cellular) 응고조직을 보여준다. 세포상 경계(cell boundary)에서 다량의 미세한 수축공이 관찰되었다.
2. DSC 열분석 결과에 따르면 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 형상기억합금 분말은 B2 \leftrightarrow B19의 1 단계 마르텐사이트 변태가 일어나며, 분말의 크기가 감소할수록 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)와 마르텐사이트 변태 종료온도(A_f)는 감소한다.
3. 일반 주조된 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 모합금과 분말의 변태온도를 비교할 때, 응고조직의 미세화에 때문에 급냉응고된 분말의 변태온도가 약 40°C 정도 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구사업 연구임(No. 2009-0084752).

참고문헌

- [1] D.Y. Li, Smart Mater. Struct., 9 (2000) 717-726
- [2] K. Otsuka and X. Ren, Progress in Materials Science, 50 (2005) 511-678
- [3] T. H. Nam, T. Saburi, and K. Shimizu, Master. Trans., JIM,

31(4) (1990) 959-965

[4] H. Rösner, A.V. Shelyakov, A.M. Glezer, K. Feit, and P. Schloßmacher, *Mater. Sci. Eng.*, A273 - A275 (1999) 733-737

[5] Y. W. Kim and T. H. Nam, *Functional Materials*, 1(3) (2008) 203-208

[6] J. H. Kim, M. S Choi, H. W Lee, T. J. Kim, Y. W. Kim, and T. H. Nam, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 40(7) (2002) 717-722

[7] Y. W. Kim, Y. M. Yun, and T. H. Nam, *Materials Science & Engineering A*, 438-440(25) (2006) 540-544

[8] Y. W. Kim, Y. M. Yun, and T. H. Nam, *Materials Science & Engineering A*, 438-440(25) (2006) 545-548

[9] M. Matsumoto, T. Tazuki, and Y. Furuya, proceedings of ICOMAT, Martensitic Transformation, J. Pietikainen (Ed.), EDP Science, France (1992)

[10] S. Miyazaki, V. N. No, K. Kitamura, A. Khantachawana, and H. Hosoda, *International J. Plas.*, 16 (2000) 1135-1139