

## Cu-Al-Ni계 형상기억리본 제조시 냉각속도에 따른 미세조직 및 변태특성

이영수 · 장우양 · 이은구

조선대학교 공과대학 금속·재료공학부, BK21 핵심사업팀

### Microstructure and Transformation Characteristics with Cooling Rate in Cu-Al-Ni Based SMA Ribbons Fabricated by Melt-Spinning

Y. S. Lee, W. Y. Jang and E. G. Lee

Division of Metall. and Mater. Engr. & BK 21, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Abstract** The microstructural change and transformation characteristics with cooling rate *i.e.* wheel speed were investigated in 82.8wt%Cu-12.8wt%Al-4.3wt%Ni SMA ribbons fabricated by melt-spinning. The thickness and width of ribbon were decreased with increasing wheel speed, while the uniformity of it was improved. At same wheel speed, the grain size of the contact surface of ribbon was smaller than that of free surface. The mean grain size was decreased with increasing wheel speed, resulted in obtaining grains with 3  $\mu\text{m}$  in mean diameter in the wheel speed of 30 m/s. However, micro-voids and cracks at grain boundary could be observed at higher wheel speed.  $M_s$  and  $A_s$  temperatures were decreased, and  $M_s$ - $M_f$  and  $A_s$ - $A_f$  temperature ranges were broadened with increasing wheel speed. All the ribbons were retained the ordered D0<sub>3</sub> due to rapid cooling, the volume fraction of it was increased with increasing wheel speed.

(Received June 13, 2000)

**Key words:** SMA alloy ribbon, Transformation characteristics, Microstructure, Grain size

## 1. 서 론

최근 주위 환경의 변화를 감지하여 외부 환경에 적절한 형태로 반응하는 지능재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4].

이러한 지능재료의 센서/액츄에이터 소자에는 강유전체, 압전소자 및 형상기억합금 등이 사용되고 있다. 지능재료 소자중 강유전체 및 압전소자는 변형 및 응력의 크기가 작으나 고주파 응답성에 적합한 특징을 나타내는 반면 형상기억합금은 변형이 크고 높은 응력 상태에서 작동하며 제진성을 나타내는 특징을 가지고 있다.

지능재료로서의 형상기억합금은 세션 및 리본 형태의 형상기억소자-금속 복합재료 또는 형상기억합금 와이어를 수지에 함침시킨 형상기억소자-수지 복합재료 등에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 형상기억소자가 센서/액츄에이터로서 응용되기 위해서는 변태온도, 변태 히스테리시스, 탄성률, 전기저항, 계면의 접합성, 기계적 성질 및 가공열처리 이력 등과 같은 여러 특성에 대한 연구가 요구된다. 또한 벌크상의 판재 및 선재에

서 나타나는 늦은 응답속도를 개선하기 위해 박막이나 리본상의 형상기억소자 제조, 특성 규명 및 응용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[3,4].

현재 두께 100  $\mu\text{m}$  이하의 박막 또는 리본의 제조에는 진공증착, 스퍼터링 및 이온 플레이팅 등과 같은 PVD법[5], 냉간가공[6] 및 용탕회전(melt-spinning)법[7,8] 등이 이용된다. 이 중 용탕회전법은 리본 및 와이어 형상으로 형상기억소자의 제조가 가능하고 고용도의 증가, 결정립 미세화, 새로운 안정상의 생성 및 응고집합조직의 생성 등의 잇점을 가지고 있다. 그러나 용탕회전법에 의해 리본을 제조할 때에는 재용해에 따른 합금조성, 변태특성 또는 미세구조의 변화를 야기시킬 수 있으며 특히 빠른 냉각속도에 의해 모상이 안정화되는 단점이 있기 때문에 용탕회전법에 의해 리본을 제조하기 위해서는 적절한 합금계가 선택되어야 한다.

Cu계 합금중 Cu-Al-Ni계 합금은 Cu-Zn-Al계 합금과는 달리 비교적 변태온도가 높고 특히 급냉 또는 열차이클링에 대한 변태온도의 안정성을 나타내고[9] Zn이 포함되어 있지 않아 성분원소의 증발에 의한 조성변화

가 크지 않기 때문에 용탕회전법에 의한 리본제조가 용이할 것으로 판단된다. 또한 Cu-Au-Ni계 합금은 조대한 결정립의 크기, 큰 탄성이방성 및 변태스트레인의 방위 의존성 등에 의해 입계파괴가 발생하여 실용화에 많은 장애요인을 가지고 있기 때문에 [10] 용탕회전법에 의한 결정립 미세화를 도모하여 기계적 성질을 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 형상기억소자-수지 복합재료를 제조하기 위하여 용탕회전법에 의해 용탕속도가 빠르고 기계적 성질이 개선된 82.8wt%Cu-12.8wt%Al-4.3wt%Ni조성을 갖는 형상기억 리본을 제조하고자 하였으며 리본제조시 휠의 회전속도 즉 용탕의 냉각속도에 따른 리본의 형상, 결정립 크기, 미세조직 및 변태온도 등의 변화에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 모합금의 제조

리본을 제조하기 위해 먼저 고주파 진공유도용해로를 이용하여 변태온도가 150°C 이상인 Cu-Al-Ni 삼원계 합금을 제조하였으며 모합금의 화학조성 및 변태온도는

**Table 1.** Chemical composition of the alloy investigated in this study

Chemical composition(wt. %)			A <sub>s</sub>	M <sub>s</sub>
Cu	Al	Ni		
82.9	12.8	4.3	163	174

- A: Vacuum gauge  
 B: High frequency induction heater  
 C: Outlet D: workcoil  
 E: Quartz tube F: Copper wheel(φ 200mm)  
 G: Ejector

**Fig. 1.** Schematic drawing of melt-spinning system.

Table 1과 같다. 주괴는 β상의 온도 영역인 850°C에서 24시간 동안 균질화처리 하였으며 균질화처리된 주괴로부터 약 5g의 모합금을 준비하였다.

### 2.2. Melt spinning법에 의한 형상기억합금 리본제조

리본은 Fig. 1과 같은 단물형 용탕회전장치를 이용하여 제조하였다. 내경 14 mm, 노즐 직경 0.6 mm인 석영관 내에 준비된 모합금을 장입하여 460torr의 He 가스 분위기에서 유도가열장치를 이용하여 하였으며, 회전하는 지름 200 mm의 동계 휠에 분사압력 0.3 kg/cm<sup>2</sup>으로 용탕을 분사하여 리본을 제조하였다. 이 때 석영관 내에서의 용해는 용해시간 지연으로 인한 조성의 변화를 방지하기 위하여 2~3분 이내로 하였고 휠과 노즐 사이의 간격은 3 mm로 일정하게 하였으며 휠 회전속도는 10~35 m/s로 변화시켰다.

### 2.3. 미세조직 관찰 및 결정립크기 측정

휠 회전속도 즉 냉각속도 변화에 따른 미세조직의 변화 및 결정립 크기의 변화를 조사하기 위하여 부피 비가 3:1인 메탄올과 질산 혼합용액에서 전해 연마한 후 염화제이철 10 g, 증류수 120 ml 및 염산 30 ml의 혼합용액으로 에칭하였다. 에칭 후 냉각속도에 따른 미세조직의 변화는 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며 화상 분석기를 이용하여 결정립 크기를 측정하였다.

### 2.4. 변태온도 측정

변태온도를 측정하기 위하여 시차주사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 열분석 실험을 하였다. 20 mg의 시편을 준비하여 100°C~200°C의 온도구간에서 10°C/min의 조건으로 가열·냉각하여 정변태 및 역변태시 발열 및 흡열 곡선을 얻었으며 발열 및 흡열 곡선으로부터 변태온도를 구하였다.

### 2.5. X-선 회절시험

냉각속도에 따른 상변화를 조사하기 위하여 리본을 길이 방향으로 절단하여 양면 테이프포 시편홀더에 고정된 다음 X-선 회절시험을 하였다. X-선 회절시험은 Cu K<sub>α</sub> 특성 X-선을 사용하였으며 관전압 35 kV, 전류밀도 15 mA 및 주사속도 2°/min의 조건으로 25° < 2θ < 120°의 범위에서 X-선 회절상을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 리본의 형상

Fig. 2는 노즐 직경, 노즐과 휠 사이의 간격 그리고 분사압을 각각 0.6 mm, 3 mm 및 0.3kg/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하고 휠 회전속도를 10~35 m/s로 변화시켜 제조된 리본의 두께 및 폭을 나타낸 것이다.

리본의 두께는 휠 회전속도가 10 m/s에서 35 m/s로

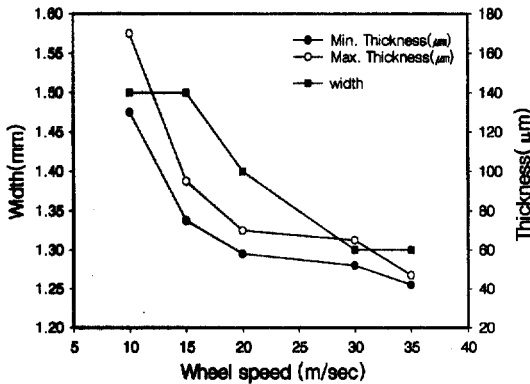


Fig. 2. Variation of width and thickness with wheel speed.

증가함에 따라 160 μm에서 50 μm로 감소하였으며 같은 회전속도에서 리본의 최대 및 최소 두께의 차는 대략 40 μm에서 10 μm 이내로 감소하여 리본 두께의 균일도는 개선되었다. 또한 리본의 폭 역시 휠 회전수가 증가함에 따라 1.5 mm에서 1.3 mm로 감소하였다.

Fig. 2와 같이 휠 회전수가 증가함에 따라 두께 및 폭이 감소하는 이유는 회전수 증가에 의해 용탕에 보다 더 큰 원심력이 작용하기 때문이다. 즉 용탕회전시 용탕이 분사압력에 의해 회전하는 휠과 접촉할 때 용탕과 휠과의 젖음, 냉각 및 응고의 단계를 거치게 되며 이 때 리본의 두께 및 폭은 젖음 및 냉각의 단계에서 용탕에 전달되는 휠의 원심력의 크기에 의존하기 때문이다.

Fig. 3은 리본의 자유표면과 휠과 직접 접촉한 접촉면의 미세조직을 비교하기 위하여 휠 회전속도가 35 m/s 일 때 제조된 리본의 자유표면과 접촉면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a) 및 (b)의 자유표면 및 접촉면의 미세조직을 비교해 보면 접촉면은 자유표면에 비해 결정립 크기가 더 미세함을 알 수 있다. 이와 같이 동일한 휠 회전속도에서도 두 면에서의 결정립 크기가 다른 이유는 과냉도의 차이에 기인하는 것으로서 Cu계 휠과의 접촉면에서의 과냉도가 He 가스 분위기의 자유표면에서의 과냉도보다 상대적으로 크기 때문에 결정립 크기는 작아 지게 된다.

#### 3.2. 결정립 크기 및 미세조직

냉각속도의 변화에 따른 리본의 결정립 크기 변화를 조사하기 위하여 휠 회전속도를 10~35 m/s로 변화시켜 제조한 리본들의 접촉면에서의 결정립 크기의 변화를 Fig. 4에 나타낸다.

휠 회전속도가 10 m/s인 경우 평균 결정립 크기는

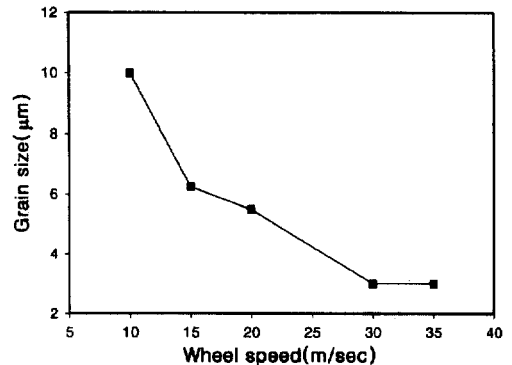


Fig. 4. Variation of grain size with wheel speed.

Fig. 3. Typical microstructures of ribbons melt-spinned in the speed of 35m/s; (a) free and (b) contact surfaces.

약 10  $\mu\text{m}$  내외로서 약 1500  $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 모합금에 비해 결정립은 대단히 미세해졌음을 알 수 있다. 휠 회전속도가 15~20 m/s로 증가함에 따라 리본의 결정립 크기는 대략 5~6  $\mu\text{m}$ 이었으며 그 이상의 회전속도인 30~35 m/s에서는 3  $\mu\text{m}$ 이하로 거의 일정한 값을 나타냈다.

이러한 결정립 크기의 변화는 휠과 용탕이 접촉할 때의 용탕의 용고속도의 차이에 기인하는 것으로서 용탕 회전시 Cu계 휠에 용탕이 접촉할 때 용고속도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$dT/dt = (\Delta T_c) / (y_c L^2)$$

$dT/dt$ : cooling rate of melt

$\Delta T$ : temperature difference between wheel and melt

$k$ : thermal diffusivity of melt

$y_c$ : characteristic value

$L$ : thickness of ribbons

윗 식에서 용탕의 용고속도( $dT/dt$ )는 본 실험에서와 같이 용탕의 온도 및 합금의 조성이 일정한 경우에는 주로 리본 두께( $L$ )의 제곱에 반비례하게 된다. 따라서 Fig. 2에서와 같이 휠 회전속도의 증가에 의해 리본 두께가 감소하면 용고속도는 증가하게 되고 이에 따라 용탕으로부터 결정핵 생성에 대한 구동력은 증가하게 되어 결정립은 미세하게 된다[12].

Fig. 5는 휠 회전속도가 각각 10, 20 및 30m/s인 리본의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 휠 회전속도의 증가에 의해 Fig. 4와 같이 결정립 크기는 10  $\mu\text{m}$ 에서 3  $\mu\text{m}$ 내외로 감소하였으며 급냉에 의해 생성된 마르텐사이트 플레이트는 결정립 구속도의 증가에 의해 spear형에서 wedge형으로 변함을 알 수 있다. 또한 휠 회전속도가 20 또는 30 m/s인 리본의 미세조직에서는 결정립계에서 미세 기공 및 균열들을 관찰할 수 있었으며 이러한 미세 기공의 존재는 큰 과냉도와 급냉시 Cu-Al-Ni계에서 전형적으로 나타나는 변태스트레인의 방위 의존성에 기인하는 것으로 판단된다[10].

### 3.3. 상 변화

휠 회전속도를 10~30 m/s로 변화시켜 제조된 리본들의 상 변화를 조사하기 위하여 X선 회절시험하였으며

Fig. 5. Scanning electron micrographs of SMA ribbons with wheel speed; (a) 10m/s, (b) 20m/s and 30m/s.

그 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6(a)는 휠 회전속도가 10m/s인 리본의 X선 회절시험결과로서  $\beta'$  및  $\gamma$  마르텐사이트의 피크를 관찰할 수 있었으며 모상인 규칙  $D0_3$  피크 역시 관찰되었다. 또한  $\beta'$  마르텐사이트 피크들 즉  $(0018)\beta'$  및  $(12\bar{8})\beta'$  피크의 상대 적분강도를 비교하면 리본은 우선방위를 갖는 것으로 판단된다. 휠 회전속도가 20 또는 30 m/s로 증가한 Fig. 6(b) 및 (c)의 경우에도 휠 회전속도가 10 m/s인 리본에 비해 특별한 상 변화를 나타내지는 않았으나 휠 회전속도의 증가에 의해 우선방위의 생성 및

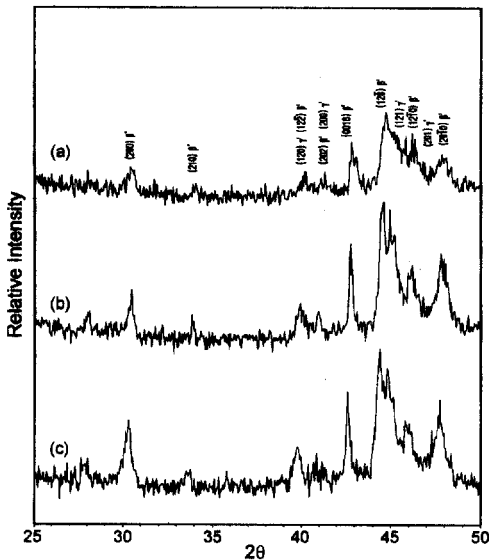


Fig. 6. XRD patterns with wheel speed; (a) 10m/s (b) 20 m/s and (c) 30m/s.

모상인 규칙  $D0_3$  피크는 증가하는 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 Cu-Al-Ni계 형상기억합금은 냉각시 불규칙  $\beta \rightarrow$  규칙  $\beta \rightarrow \beta'$  마르텐사이트로 변태한다. 즉 냉각에 의해 고온의 불규칙  $\beta$  상은 불규칙  $\rightarrow$  규칙변태에 의해 규칙  $\beta$  상으로 변태하며 다시 더 냉각이 진행되면 규칙  $\beta$  상은  $\beta'$  마르텐사이트로 변태하게 된다. 그러나

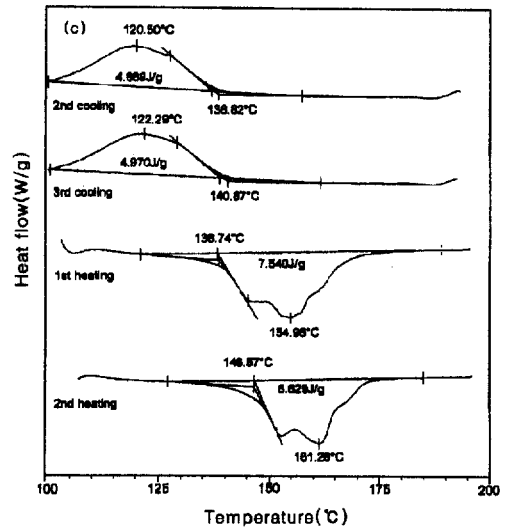
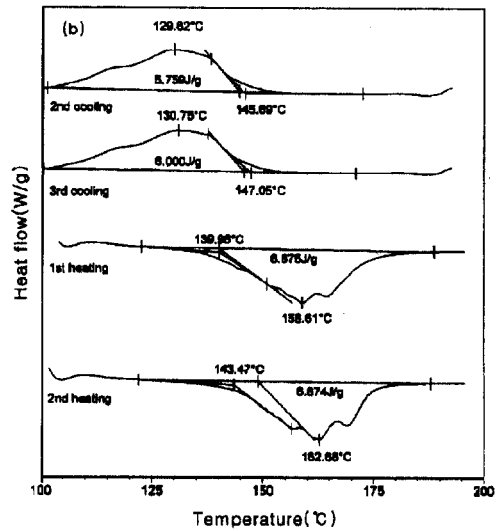


Fig. 7. (Continued)

냉각시 일어나는 이러한 변태의 정도는 냉각속도에 따라 각각 다르게 나타나며 불규칙  $\beta \rightarrow$  규칙변태는 냉각속도에 큰 영향을 받지 않으나 규칙  $\beta \rightarrow \beta'$  마르텐사이트변태는 냉각속도에 의해 민감하게 영향을 받으며 본 실험에서와 같이 용탕회전법에 의해 냉각속도가 빠르면  $M_s$  온도 이하에서도 규칙  $\beta$  상은 잔류하게 되며 휠 회전속도가 증가하면 그 양은 Fig. 6(c)와 같이 증가하게 된다.

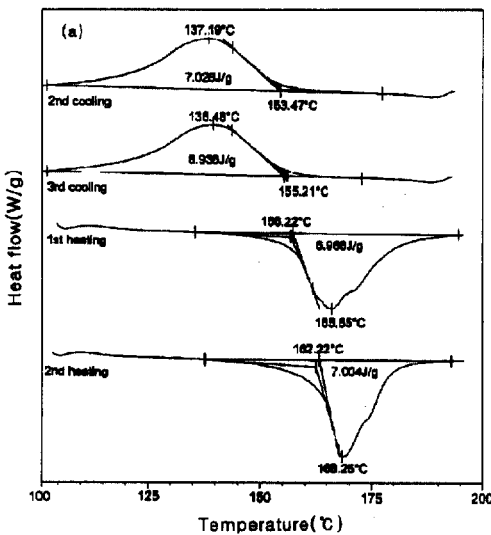


Fig. 7. DSC thermograms of variation of  $M_s$  and  $A_s$  temperatures of SMA ribbons with wheel speed: (a) 10m/s, (b) 20 m/s and (c) 30m/s.

### 3.4. 변태온도

Fig. 7은 휠 회전속도에 따라 Fig. 5 및 6과 같이 결정립 크기 및 미세조직이 다른 리본들을 DSC에서

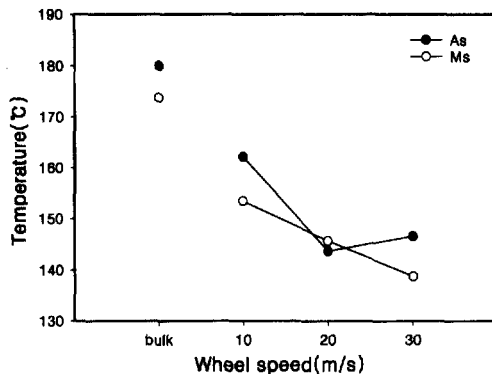


Fig. 8. Variation of  $M_s$  and  $A_s$  temperatures of SMA ribbons with wheel speed.

가열·냉각하여 얻은 열분석 곡선을 나타낸다.

Fig. 7(a)는 휠 회전속도 10 m/s로 제조한 리본을 DSC에서 2회 가열 ↔ 냉각하여 얻은 열분석 곡선을 나타낸다. Fig. 7(a)에서 첫 번째 가열곡선은 용탕회전시 용탕의 냉각시 얻어진 최초의 마르텐사이트로부터 역변태한 오스테나이트의 가열 곡선을 나타내고 두 번째 가열곡선은 DSC에서 두 번째 냉각에 의해 생성된 마르텐사이트의 역변태 곡선을 각각 나타낸다. 첫 번째 및 두 번째 가열시  $A_s$  온도는 각각 156°C 및 162°C로서 두 번째 가열시의  $A_s$  온도가 더 높게 나타났으며 두 번째 및 세 번째 냉각시  $M_s$  온도 역시 153°C 및 155°C로서 세 번째  $M_s$  온도가 더 높게 나타났다. 이와 같이 동일한 휠 회전속도에서 열사이클링에 의해 변태 온도가 상승하는 이유는 급냉된 리본의 DSC 측정시 가열에 따른 격자결합의 소멸에 의한 것으로 판단된다.

한편 휠 회전속도가 20 및 30 m/s로 증가하게 되면 Fig. 7(b) 및 (c)와 같이  $M_s$  및  $A_s$  온도는 전체적으로 감소하였으며 변태온도구간 즉  $M_s \sim M_f$  및  $A_s \sim A_f$ 은 넓어지며 피크의 모양 역시 불규칙한 형상으로 변화하였다. Fig. 8은 모합금의  $M_s$  및  $A_s$  온도와 Fig. 7(a), (b) 및 (c)의 두 번째 가열 및 냉각곡선으로부터 구한  $M_s$  및  $A_s$  온도를 비교하여 나타낸 것이다. 모합금의  $M_s$  및  $A_s$  온도는 각각 174 및 180°C이었다. 그러나 휠 회전속도가 10 m/s에서 30 m/s로 증가함에 따라 리본의  $M_s$  온도는 154 → 146 → 139°C로  $A_s$  온도는 162 → 143 → 147°C로 변화하였다. 휠 회전속도가 증가함에 따라  $M_s$  및  $A_s$  온도가 변화하는 이유는 급냉에 의한 결정립 크기의 감소뿐만 아니라 공공농도의 증가, 전위밀도의 증가, 규칙도 및 잔류 켈칭용력 등에 의한 것으로 이러한

격자결합 등이 변태를 억제하기 때문이다[13].

#### 4. 결 론

용탕회전법으로 82.8wt%Cu-12.8wt%Al-4.3wt% Ni 조성을 갖는 형상기억합금 리본을 제조하여 휠 회전속도에 따른 리본의 형상, 결정립 크기, 미세조직 및 변태온도 등의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 리본의 두께 및 폭은 휠 회전속도가 증가함에 따라 감소하였으며 리본 두께의 균일도는 개선되었다. 또한 동일한 휠 회전속도에서 접촉면은 자유표면에 비해 결정립 크기가 더 미세하였다.

(2) 결정립 크기는 휠 회전속도의 증가에 의해 감소하였으며 휠 회전속도 30 m/s에서 3 μm내외의 결정립을 얻을 수 있었다. 그러나 휠 회전속도가 20 또는 30 m/s인 리본의 경우 결정립계에서 급냉에 의해 생성된 미세 기공 및 균열들이 관찰되었다.

(3)  $M_s$  및  $A_s$  온도는 회전속도가 증가함에 따라 감소하였으며 변태온도구간 즉  $M_s \sim M_f$  및  $A_s \sim A_f$  온도구간은 넓어지며 열분석 곡선의 피크 모양 역시 불규칙한 형상으로 변화하였다. 모든 리본에서 모상인 규칙  $DO_3$ 상이 존재하였으며 체적분율은 휠 회전속도의 증가에 의해 증가하였다.

#### 후 기

본 연구는 1998년도 조선대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Jian Guo Wan and Bao Qi Tao: Materials & Design, 21 (2000) 533.
2. M. R. Alam, Ashok Kumar, N. Shu, H. L. Chan and Q. You: Applied Surface Science, 109/110 (1997) 393.
3. J. L. Seguin, M. Bendahan, A. Isalgue, V. Esteve-Cano, H. Carchano and V. Torra: Sensors and Actuators, A74 (1999) 65.
4. Dimitris C. Lagoudas and Steven G. Shu: Int'l. J. Mechanical Sciences, 41 (1999) 595.
5. Ken K. Ho and Gregory P. Carman: Thin Solid Films, 370 (2000) 18.
6. John S. Madsen and A. Peter Jardine: Scripta Metall. mater., 30 (1994) 1189.

7. H. Morawiec, J. Lelatko, D. Stroz and M. Gigla: *Mat. Sci. Eng.*, A273-275 (1999) 708.
8. E. Cesari, P. Ochin, R. Portier, V. Kolomytsev, Yu. Koval, A. Pasko and V. Soolshenko: *Mat. Sci. Eng.*, A 273-275 (1999) 738.
9. P. Lodriguez and G. Guenin: *Mat. Sci. Forum*, 56-58(1990) 541.
10. V. Vovak, P. Sittner, D. Vokoun and N. Zarubova: *Mat. Sci. Eng. A* 273-275 (1999) 280.
11. U. Gonser, R. M. Osgood, Jr. M. B. Panish and H. Sakaki: *Elements of Rapid Solidification Fundamentals and Applications*, Springer, New York, (1998) 2.
12. H. Jones: *Mat. Sci. Eng.*, 65 (1984) 145.
13. W. M. Stobbs and J. V. Wood: *Acta Metall.*, 27 (1979) 575.