

Spark Plasma Sintering을 이용한 Cu-26.7Zn-4.05Al(wt.%) 형상기억합금의 제조

박노진[†] · 이인성 · 조경식 · 김성진
금오공과대학교 신소재시스템공학부

Manufacturing of Cu-26.7Zn-4.05Al(wt.%) Shape Memory Alloy Using Spark Plasma Sintering

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

School of Advanced Materials and Systems Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
188 Shinpyung-dong, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

(2003년 4월 14일 받음, 2003년 6월 11일 최종수정본 받음)

Abstract In order to control the grain size, the spark plasma sintering technique is applied for the manufacturing of Cu-26.7Al-4.05Al(wt.%) shape memory alloy with pure Cu, Zn, and Al element powders. The sintering processes were carried out under different atmospheres. The sintered bodies were denser under Ar or Ar+4%H₂ gas atmosphere than under vacuum. With use of small-sized powders, a very small average grain size of 2~3 μm was obtained, but the single phase was not formed. With the large-sized powders the single austenitic phase was observed with the average grain size of 70~72 μm. When the different size of raw powders was mixed, it is confirmed that the average grain size of the manufactured alloys was 15 μm with single austenitic phase, but the distribution of grain size was not uniform.

Key words SPS(spark plasma sintering), shape memory alloy, powder metallurgy, CuZnAl alloy, grain refinement

1. 서 론

금속계 형상기억합금은 1960년대에 NiTi-계 합금이 발견되면서부터 실용화되기 시작하여 그 용도가 점차 넓어져가고 있다. 그런데 NiTi-계 합금은 형상기억특성, 내식성, 내마모성, 피로특성, 생체 친화성 등이 양호하여 현재 널리 사용되는 합금이지만, 제조가 어려우며 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 이에 비해 Cu-계 합금은 값이 저렴하고, 열간 가공성, 전도도 등이 우수하며, 변태온도 구간이 넓어 변태온도의 조절이 쉬운 등 여러 장점을 가지고 있다. 그러나 용융제조 및 열간가공 중에 결정립이 쉽게 커지는 경향이 있고, 탄성이방성지수가 높기 때문에 취성이 심하고, 사용할 때 형상기억효과가 빨리 감소되는 등의 단점이 있다.^{1,2)} 이러한 단점을 해소하기 위한 방법으로 미세한 결정립을 갖는 합금을 제조하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.³⁻¹⁰⁾ 여러 방법 중에서 분말야금법을 이용한 연구도 진행되고 있는데 작은 결정립을 얻을 수 있지만 분말공정에서 피할 수 없는 산화물과 불순물의 영향으로 인한 형상기억효과의 저하 및 소결성의 저하, 그리고 높은 온도에서의 긴 소결 시간에 의한 결정립의 조대화 및 다량의 에너지 소비 등

의 문제점은 극복해야 할 문제점으로 지적되고 있다.^{7,8)}

본 연구에서는 분말야금법을 이용함으로써 미세한 결정립을 얻으면서도 산화물의 제거가 용이하며 비교적 낮은 온도에서 단시간에 제조할 수 있는 SPS(spark plasma sintering) 기술을 이용하여 Cu-Zn-Al 합금을 제조하고자 하였다. SPS 기술은 분말을 graphite mold에 장입하고 20~50 MPa의 압력을 가함과 동시에 양쪽 전극으로 사용하는 상, 하 graphite punch에 펄스전류를 통전시키면 내부의 가압·접촉된 분말 개별입자 사이에서 방전에 기인한 플라즈마가 생성되어 압분체를 짧은 시간(1~20분)에 소결시키는 기술이다.^{11,12)} 이는 종래의 hot pressing과 공정은 비슷하나, 치밀화를 촉진하는 구동력인 외부의 하중에 주울 열이 더해지는 특징이 있다. 여기서 주울 열은 압분체를 가압하는 압력 다이를 양극으로 사용하여 직류 펄스전류를 공급하면 발생하는 것으로, 동시에 장입된 압분체 시편에서 스파크가 생성되는데, 이때 분말 표면의 산화물이 제거되며 시편의 mass 이동을 촉진하여 치밀화를 급속히 진행시킨다. 이러한 소결방식은 불필요한 결정립 성장을 억제하여 아주 작은 결정립을 갖도록 하는데 유용하다. 이 기술은 비교적 최근에 개발된 기술로 형상기억합금의 제조에 사용한 예는 NiTi-계 합금의 경우에 보고되고 있으며,^{13,14)} Cu-계 합금의 제조에 이용된 예는 저자들에 의해 최근에 보고한 바 있다.¹⁵⁾

[†]E-Mail: njpark@kumoh.ac.kr

본 연구에서는 합금을 제조할 때 출발분말의 크기와 소결분위기를 변화시킴에 따른 합금화 가능성과 결정립 크기의 변화를 관찰하였다. 이 과정에서 Cu, Zn, Al 원소 분말을 이용하면서 소결 중에 합금화할 수 있는 가능성을 도출하였으며, 이는 합금분말을 이용하지 않음으로써 제조공정을 단순화시킬 수 있는 효과적인 방안으로 평가할 수 있다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 분말은 모두 99.9% 이상의 순도를 갖는 Cu, Zn, Al 원소분말이었으며, 합금의 조성은 화학조성에 따라 변화하는 형상기억합금의 변태온도를 고려하여¹⁶⁾ 상온에서 규칙적자인 오스테나이트상(ordered β_1 -phase)을 나타내는 Cu-26.7Zn-4.05Al(wt.%)을 선택하였다(화학조성에 의하여 예상¹⁶⁾되는 Ms-온도는 1.4°C). 출발분말은 분말의 입자크기에 따른 합금화 거동 및 결정립 크기의 변화를 관찰하기 위하여 Table 1에 나타난 바와 같이 Cu, Zn, Al 분말의 크기가 30 μm 이하, 75 μm 이하 및 혼합크기의 세가지로 구분하여 사용하였으며, 각각 A, B 그리고 C로 명명하였다.

2.1. Spark plasma sintering(SPS)

원소분말을 혼합하여 지름 20 mm의 graphite mold에 장입 후 스파크 플라즈마 소결장비를 이용하여 소결하였다(Model SPS-1050, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Kanagawa, Japan). 본 실험은 원소분말을 이용하여 SPS공정 중에 합금화를 시도하는 연구로써 이상적인 공정조건을 얻기 위하여 먼저 A 분말을 진공(10^{-2} torr) 중에서 실험하여 합금화되는 과정을 관찰하였다. SPS공정은 각 원소분말의 서로 다른 용융점을 고려하여 승온 중에 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 200°C에서 20분, 400°C에서 20분 유지한 후 냉각하는 2단계의 공정과 여기에 한 단계를 추가하여 500, 550, 600 혹은 650°C에서 20분 유지하며 압축 소결하여 분말을 치밀화 및 합금화시킨 후 냉각하는 3단계의 공정을 수행하였다. 이 과정에서 승온속도는 100°C/min 그리고 32 MPa의 압력을 가하였다.

또한 소결분위기와 서로 다른 분말의 크기에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여, 진공(10^{-2} torr)과 100%Ar 분위기(gas flow rate: 500 cc/min) 그리고 96%Ar+4% H_2 분위기(gas flow rate: 500 cc/min)에서 앞에서 설명한 A와 C 분말을 이용하여 실험하였다. 소결 후 시

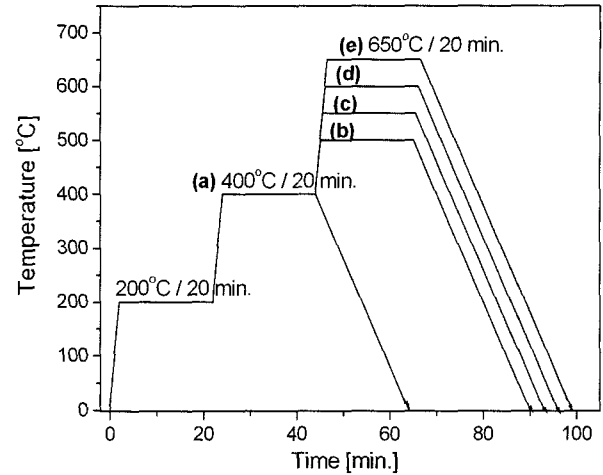


Fig. 1. Two and three steps schedules of SPS processes: (a) two steps process (first is 200°C and second is 400°C), (b)~(e) three steps process (first is 200°C, second is 400°C and third temperatures are (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C and (e) 650°C)

편은 SPS 내에서 냉각하였는데 650°C에서 100°C까지 냉각하는데 30분이 소요되었다. 최종 소결체는 두께 3 mm의 disk 형태로 제조되었다.

2.2. 소결체의 평가

시편의 소결성은 이론밀도와 부피밀도의 백분율인 상대밀도(relative density)를 이용하여 판별하였다. 부피밀도는 Archimedes 방법으로 측정하였으며, 이론밀도는 Cu, Zn, Al의 합금조성 비율에 의한 출발분말로부터의 혼합법칙에 따라 결정하였다.

미세조직 관찰과 결정립 크기의 측정은 광학현미경을 이용하였으며, 이때 부식액은 Ethanol 50 ml + HCl 10 ml + FeCl_3 5 g의 용액을 이용하였다. 결정립 크기는 광학사진을 선분법을 이용하여 결정하였다.

각 공정 후에 생성된 상(phase)은 현미경 조직사진, EPMA(Model EPMA1600, Shimadzu, Japan), X-선 회절분석(Model D-5005, Bruker, Germany)을 이용하여 확인하였다. X-선 측정은 Co $K\alpha$ -선을 이용한 Schulz 반사법을 이용하였으며, 가속전압은 40 kV, 전류는 30 mA 이었다. X-선 회절 pattern의 2θ 범위는 40~110°이었으며, 0.05°마다 1초의 scan 속도로 측정하였다.

2.3. 형상기억 열처리

SPS 공정 후, 제조된 합금에 형상기억능력을 부여하기

Table 1. Starting powder size of the raw elements

specimen	powder size	element		
		Cu	Zn	Al
A	fine	$\leq 15 \mu\text{m}$	$\leq 27 \mu\text{m}$	$\leq 20 \mu\text{m}$
B	large	75~150 μm	$\leq 75 \mu\text{m}$	$\leq 75 \mu\text{m}$
C	mixed	$\leq 15 \mu\text{m}$	$\leq 75 \mu\text{m}$	$\leq 75 \mu\text{m}$

위하여, 즉 상온에서 오스테나이트 단상을 갖게 하기 위하여 일반 열처리로를 이용하여 800°C에서 20분 동안 유지한 후 수냉하였다. SPS 공정에서도 800°C까지 가열을 할 수 있지만 본 실험에서 사용한 SPS 기기의 특성상 단상을 갖게 하기 위한 급랭을 할 수 없기 때문에 별도의 열처리를 통하여 최종 형상기억합금을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

작은 크기의 A 분말을 이용하여 진공 중에서 서로 다른 소결온도에서 제조한 시편의 미세조직사진과 상대밀도를 Fig. 2,3에 나타내었다. 승온 할 때 1단계인 200°C에서 20분, 2단계인 400°C에서 20분 유지하고 3단계의 공정 없이 제조된 시편(Fig. 2a)은 매우 불균일한 조직과 미세기공도 관찰되고 있으며, 상대밀도는 90.87%로 낮음을 보여주고 있다. 조직사진에서 점의 형태이며 짙은 색으로 관찰되는 부분은 EPMA를 통하여 Al 및 Zn의 함량이 높은 부분으로 판명되었으며, 이는 소결 중 완전히 합금화가 진행되지 않았음을 보여주는 결과이다. 그러나 3단계 공정이 추가되어 온도를 500, 550, 600, 650°C로 높여 20분 유지함에 따라 미세조직은 점점 더 균일하게 되어, 650°C에서는 상당히 균일한 ($\alpha + \beta$)-합금이 되며 상대밀도도 98.42%까지 증가함을 보여주고 있다(Fig. 3). 특히 이 온도에서는 점 형태의 짙은 색으로 나타나는 Al 및 Zn 함량이 많은 부분이 없음을 보여주고 있기 때문에 이후의 실험에서는 200°C에서 20분, 400°C에서 20분 그리고 650°C에서 20분 유지하는 3단계 소결을 이용하여 합금을 제조하였다.

3.1. 소결밀도

SPS법을 이용하여 최종 650°C에서 20분 유지하며 제

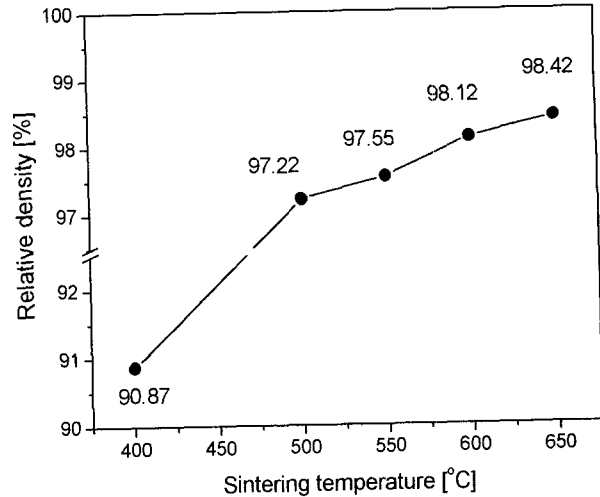


Fig. 3. Relative density variation with temperature of the spark plasma sintered specimen-A fabricated in vacuum atmosphere.

Table 2. Relative density of the spark plasma sintered specimens at 650°C for 20 minutes with different atmosphere

specimen sintering atmosphere	A	B	C
vacuum(10^{-2} torr)	98.42%	99.24%	-
Ar gas(500 cc/min)	99.04%	99.48%	99.72%
Ar+4% H_2 gas (500cc/min)	99.46%	99.59%	99.89%

조한 시편들의 상대밀도를 Table 2에 나타내었다. 원소 분말의 크기와 분위기에 따라 상대밀도의 차이를 보여주고 있지만, 본 연구에서 결정한 소결공정에 따라 합금을 제조했을 때, 모든 시편에서 98.4% 이상의 밀도를 얻을 수 있었다. 작은 분말을 이용하여 진공 중에서 제조했을

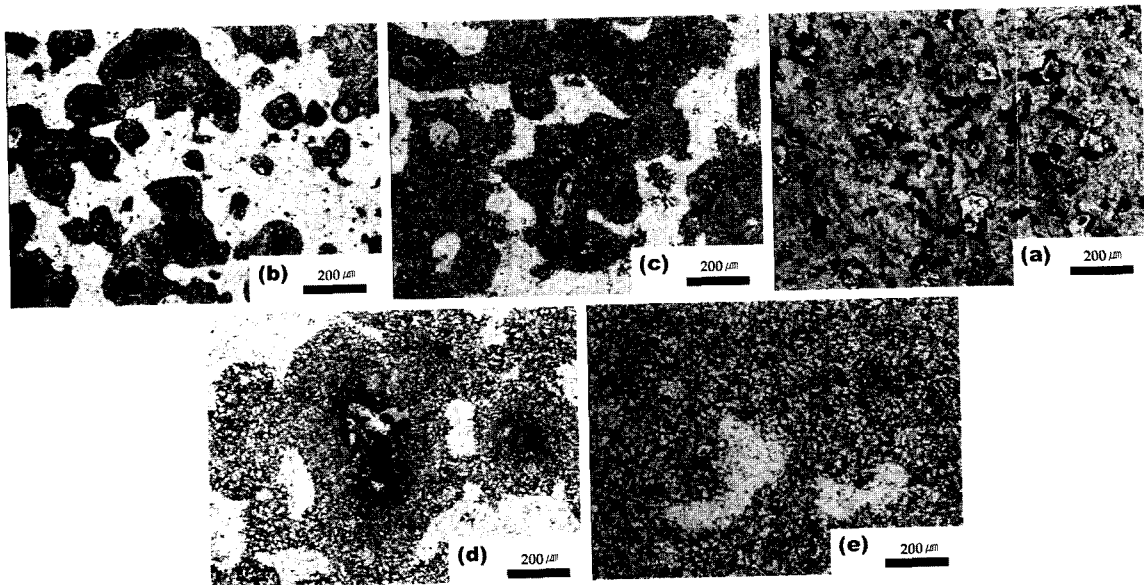


Fig. 2. Optical micrographs of the spark plasma sintered specimen A fabricated at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C and (e) 650°C in vacuum atmosphere.

때 상대밀도가 98.42%로 가장 낮음을 보여주고 있는데, 이 경우 EPMA를 통하여 입계에 산화물이 존재함을 확인하였다. 이는 진공 분위기이지만 소결공정 중 남아있는 산소에 의하여 산화물을 형성하였거나, 혹은 SPS 소결 시 원료분말의 표면에 존재하는 산화막이 완전하게 제거되지 않은 결과로 생각된다. 이러한 산화물의 형성을 방지하기 위해 100%Ar 및 96%Ar + 4%H₂ 가스를 투입하여 실험하였다. 이러한 분위기에서 소결한 시편이 진공 중에서 실험한 것보다 더 높은 99% 이상의 밀도값을 나타내고 있음을 확인하였다(Table 2).

3.2. SPS공정 후의 미세조직

SPS법을 이용하여 각 온도에서 20분씩 유지하며 진공, 100%Ar 그리고 96%Ar + 4%H₂ 분위기에서 소결한 시편들의 미세조직을 출발분말의 크기에 따라 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시편에서 밝게 나타나는 α -상과 어둡게 나타나는 β -상이 혼재함을 보여주고 있다.

Fig. 4(a), (b), (c)에는 A 분말을 이용하여 제조한 소결체의 미세조직을 나타내었다. 시편들은 소결분위기와 무관하게 거의 유사한 미세조직을 보여주고 있으며, 원소 분말상태로 존재하지 않고 모두 ($\alpha+\beta$)-상으로 합금화가 진행되었음을 알 수 있다(3.4절의 XRD pattern 참조). 결정립 크기는 9~12 μm 로 측정되었으며, 부분적으로 밝

은 α -상이 밀집해있는 불균일한 조직을 나타내고 있다. 만일 SPS 공정 후 필수적으로 수반되어야 하는 형상기억 특성을 부여하기 위한 열처리 및 열간가공 공정에서 균일한 조직을 얻을 수 있으면, SPS 소결 직후에는 비교적 균일하지 않은 미세조직을 나타내더라도 경제성을 고려하여 가능한 낮은 소결온도를 선택함이 유리할 것으로 판단된다.

B 분말을 이용하여 제조한 소결체의 미세조직은 Fig. 4(d), (e), (f)에 나타내었다. 조직사진에서 보듯이 SPS 소결 후의 미세조직은 평균 결정립 크기가 80~86 μm 로 비교적 크게 발달되어 있고 결정립 내에 α -상과 β -상이 혼재되어 있음을 보여주고 있다. 또한 소결분위기에 따른 조직사진을 살펴보면, 진공(Fig. 4(d))에서는 소결공정에서 결정립계에 산화물이 형성되어 치밀하지 못하고, 균일한 합금을 얻지 못하였지만 100%Ar(Fig. 4(e)) 및 96%Ar + 4%H₂ 분위기(Fig. 4(f))에서는 소결공정 중 산화물 생성이 억제되어 결정립계가 치밀하게 형성되었으며 균일한 합금을 얻을 수 있었다.

Fig. 4(g), (h)는 C 분말을 이용하여 100%Ar과 96%Ar + 4%H₂ 분위기에서 스파크 플라즈마 소결한 소결체의 미세조직을 보여준다. 그림에서 보듯이 A와 B 분말을 이용한 경우보다 더욱 균일하게 α -와 β -상이 혼재한 미세조직을 가짐을 보여주고 있으며, 10~11 μm 의 결

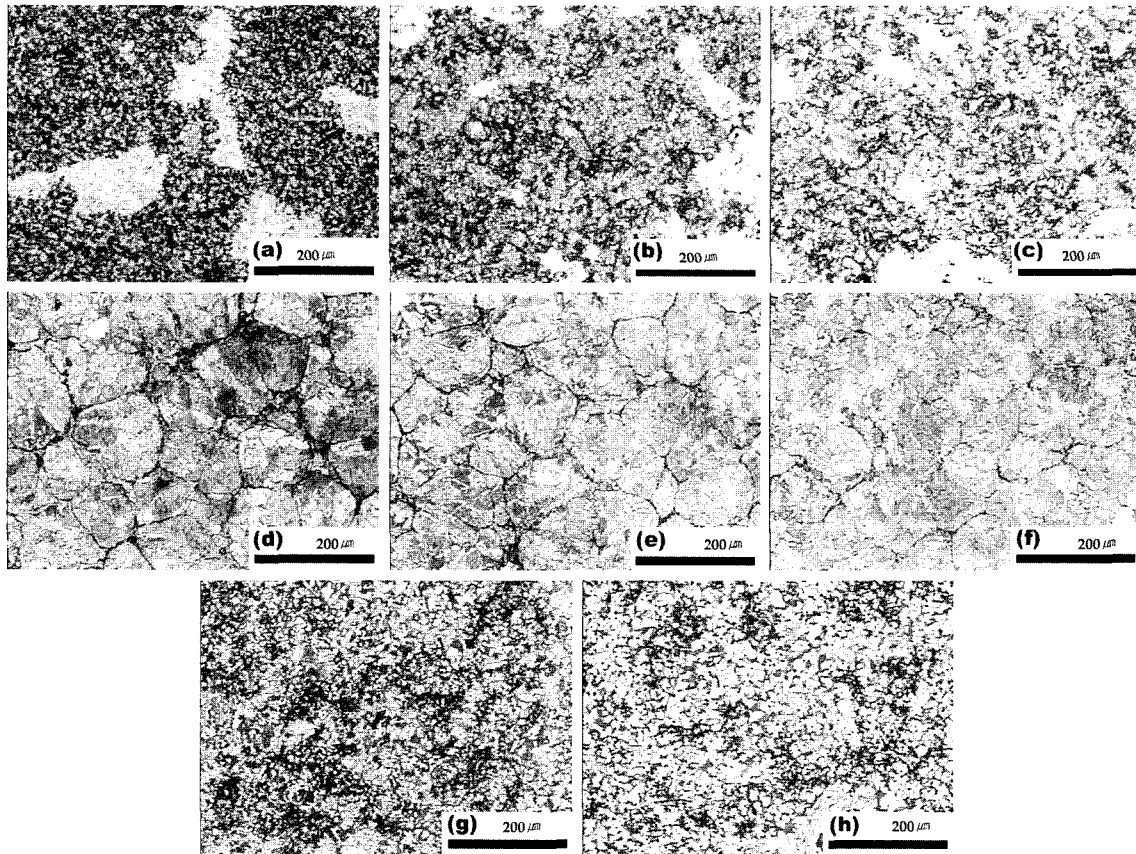


Fig. 4. Optical micrographs of the spark plasma sintered specimen from different powder and atmosphere (a) specimen A in vacuum, (b) specimen A in Ar, (c) specimen A in Ar + 4%H₂, (d) specimen B in vacuum, (e) specimen B in Ar, (f) specimen B in Ar + 4%H₂, (g) specimen C in Ar, (h) specimen C in Ar + 4%H₂

정립 크기를 얻을 수 있었다.

3.3. 형상기억 열처리 후의 미세조직

SPS 소결공정 후, 합금의 형상기억능력을 부여하기 위하여 800°C에서 20분 동안 유지한 다음 급랭시킨 합금의 미세조직을 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시편에서 미세조직은 열처리 이전보다 비교적 균일하게 발달하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 5(a), (b), (c)에 나타낸 A 분말을 이용하여 SPS 소결 후 열처리 공정을 한 다음 급랭한 합금의 경우, 평균 결정립의 크기는 2~3 μm 로 매우 미세한 결정립을 얻을 수 있었으며 열처리 전에 부분적으로 나타나던 밝은 α -상이 밀집해있는 불균일한 조직을 관찰할 수 없었다. 그러나, 열처리 후에도 여전히 ($\alpha+\beta$)-상의 미세조직을 나타내고 있다(3.4절의 XRD pattern 참조). Cu-26.7Zn-4.05Al(wt%)의 조성을 갖는 합금은 800°C에서 유지한 후 급랭하면 상온에서 오스테나이트 단상을 가져야 하지만 작은 크기의 원소분말을 이용한 경우에는 SPS 소결공정 후 열처리를 수행하여도 단상을 얻을 수 없었다. 이에 대한 고찰은 다음절의 XRD pattern분석 부분에서 기술하였다.

Fig. 5(d), (e), (f)는 B 분말을 이용하여 SPS 소결 후 열처리 공정을 한 합금의 미세조직을 보여주고 있다. 그

림에서 열처리 전보다 약간 작은 70~72 μm 의 평균결정립 크기를 나타내고 있으며 α -와 β -상으로 구분되지 않고 오스테나이트 단상을 가짐을 확인하였다.

C 분말을 이용하여 소결 및 열처리 공정을 거친 후 급랭한 합금의 미세조직을 Fig. 5(g), (h)에 나타내었는데, 평균 15 μm 의 결정립 크기로 A 분말을 이용한 경우보다는 크고, B 분말을 이용하여 제조된 조대한 결정립보다는 작은 오스테나이트 단상을 나타냄을 확인하였다. 그러나 결정립 크기의 분포가 매우 불균일함을 볼 수 있다. 불균일한 정도를 판단하기 위하여 Fig. 6에 결정립 크기에 따른 분포도를 나타내었다. 두 분위기에서 5 μm 이하의 크기를 갖는 결정립의 분율이 약 45%로 가장 높고, 20~35 μm 크기의 결정립도 그 분율이 10~20%로 상당히 높으며, 5~20 μm 의 크기를 갖는 결정립은 매우 적음을 보여주고 있다. 이렇게 5 μm 이하의 결정립 분율이 매우 높게 나타나는 것은 C 분말을 이용하더라도 오스테나이트 단상을 갖으며 결정립 크기를 줄일 수 있는 가능성을 보여주는 결과이다.

3.4. X-선 회절분석

SPS 소결공정과 형상기억 열처리 공정 후 X-선을 이용하여 합금의 회절 pattern을 확인하였는데, 각 원소분말의 크기와 소결분위기에 따른 XRD pattern은 큰 변

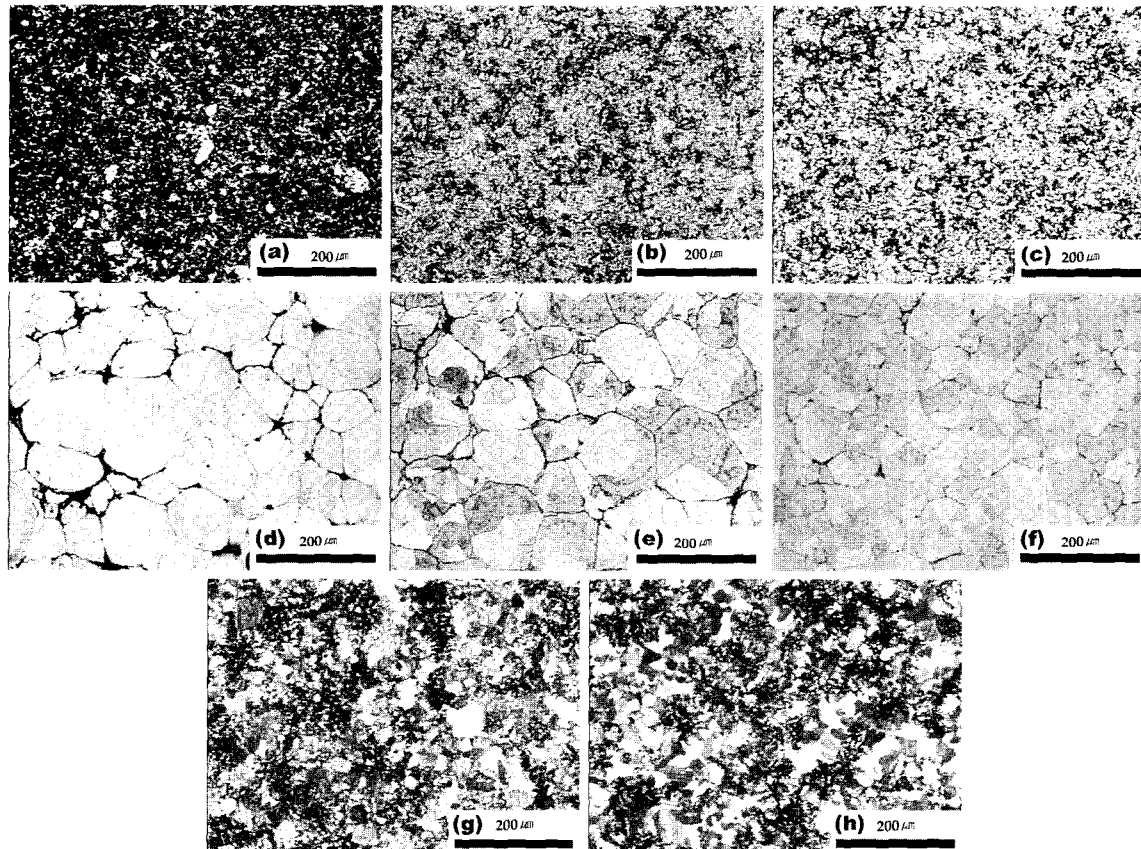


Fig. 5. Optical micrographs of the spark plasma sintered and heat treated specimen from different powder and atmosphere (a) specimen A in vacuum, (b) specimen A in Ar, (c) specimen A in Ar + 4% H_2 , (d) specimen B in vacuum, (e) specimen B in Ar, (f) specimen B in Ar + 4% H_2 , (g) specimen C in Ar, (h) specimen C in Ar + 4% H_2

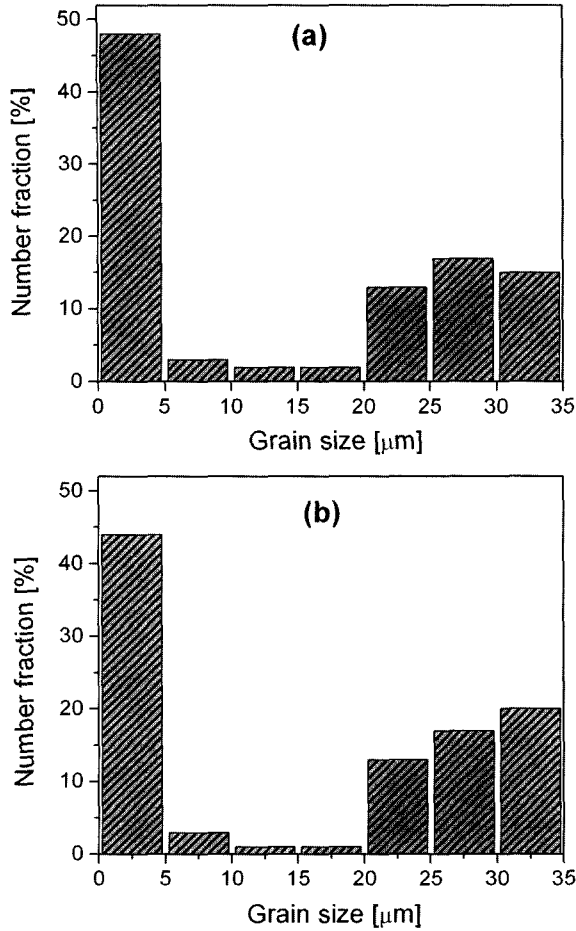


Fig. 6. Grain size distributions of the spark plasma sintered and heat treated specimen C in (a) Ar and (b) Ar + 4%H₂ atmosphere

화를 보이지 않고 일정한 pattern을 나타내었다. Fig. 7에 Ar + 4%H₂ 분위기에서 소결한 후, 형상기억 열처리 후의 시편에서 측정된 XRD pattern을 원소분말의 크기와 각 공정에 따라 나타내었다.

작은 입자 크기를 갖는 A 분말을 이용하여 제조한 시편의 XRD pattern을 Fig. 7(a)에 나타내었다. 그림을 통하여 알 수 있듯이 SPS 소결공정 후의 미세구조는 α -상과 β -상이 공존하고 있음을 확인할 수 있으며 또한, Cu, Zn, Al 원소의 회절 peak이 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 완전히 합금화가 이루어졌음을 확인할 수 있다. XRD pattern을 통하여 α -상은 격자상수가 3.680Å인 fcc의 결정구조를 가지며, β -상은 2.933Å인 bcc의 결정구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이 합금의 상태도에 의하면¹⁷⁾ 냉각과정 중 약 420°C 부근에서 ($\alpha+\beta$)- 상으로부터 Cu₅Zn₈으로 표기되는 γ -상이 석출되어야 하나 XRD pattern에서는 전혀 확인할 수 없었는데 이는 석출된 γ -상의 분율이 매우 작거나, 650°C에서 100°C까지 냉각하는데 소요되는 시간이 30분인 것으로 볼 때 γ -상이 석출할 정도의 충분한 시간이 아니었음을 나타낸다. 이는 본 연구와 유사한 조성을 갖는 합금에서의 연구결과에서,¹⁸⁾ γ -상이 400°C에서 가장

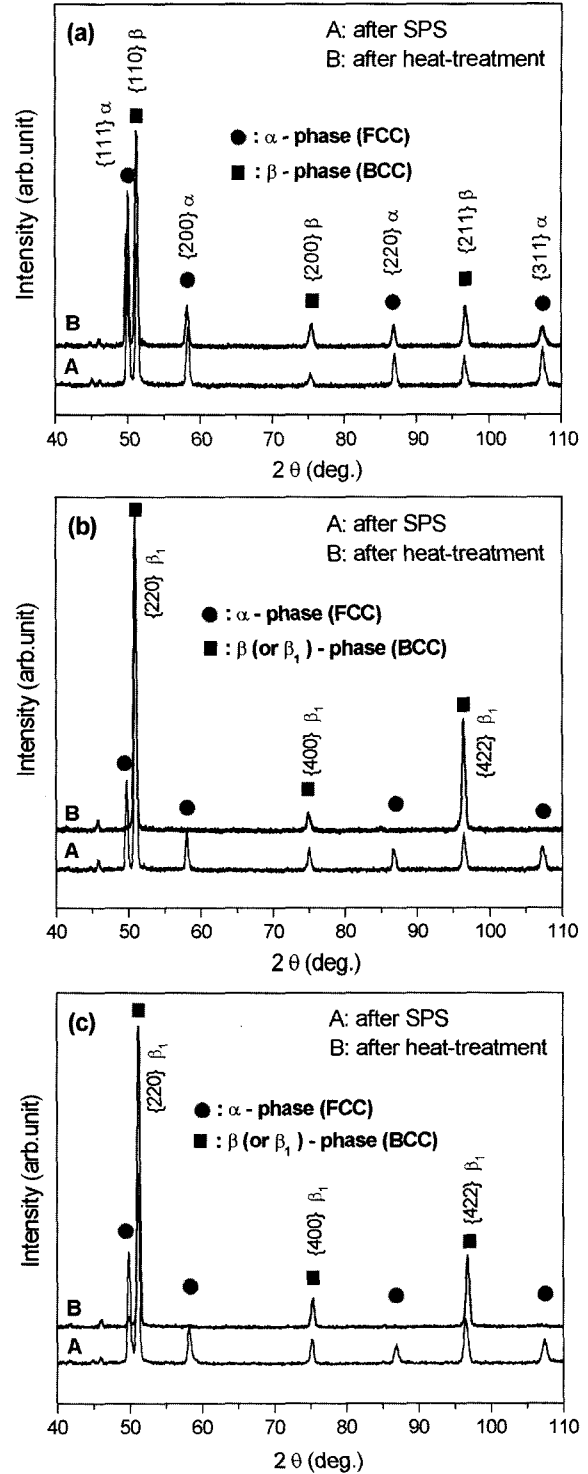


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the spark plasma sintered and heat treated alloys: (a) specimen A, (b) specimen B and (c) specimen C

빠르게 석출되지만 1시간 이상 유지하여야 비로소 γ -상을 얻을 수 있음을 보고하고 있는 것으로 확인할 수 있었다.

본 조성을 갖는 합금은 800°C에서 형상기억 열처리 후 급랭을 하면 β -단상을 가져야 한다. 그러나 XRD pattern에 의하면 열처리 전의 시편보다 β -상의 분율이 높아졌

지만 여전히 ($\alpha+\beta$)-상의 미세조직을 나타내고 있다. 작은 입자크기의 분말을 이용했을 경우 열처리 후에도 단상으로 변태되지 않고 ($\alpha+\beta$)-상으로 나타나는 이유는 분말의 표면에 존재하는 산화층 등의 영향으로 나타나는 결과로 추측된다. 즉, Al과 Zn 입자크기의 작아짐에 따른 표면적의 확대는 표면에 형성된 산화물의 증대를 뜻하는데, 이로 인하여 Al과 Zn 조성의 감소를 유발하여 단상이 아닌 ($\alpha+\beta$)-상이 형성된 것으로 사료된다. 이와 관련하여 향후 더 자세한 연구가 필요하다고 생각한다.

Fig. 7(b)는 B 분말을 이용한 경우의 XRD pattern을 나타내고 있다. SPS 소결공정 후에는 ($\alpha+\beta$)-상을 가지며, 열처리 후에는 격자상수가 5.887Å인 오스테나이트 β_1 -단상인 규칙고용체를 가짐을 확인하였다. Fig. 7(c)는 C 분말을 이용한 각 공정에서의 XRD pattern을 나타내고 있다. B 분말에서와 마찬가지로 SPS 소결공정 후에는 ($\alpha+\beta$)-상을 가지는 것을 확인하였으며, 열처리 공정 후에는 오스테나이트 단상인 β_1 -규칙고용체가 형성되었음을 확인하였다.

CuZnAl 합금은 결정립 성장이 매우 빠른 합금으로써 용융법으로 합금을 제조시 1~2 mm 이상의 큰 결정립이 생성됨을 보여주고 있으며, 결정립 성장을 억제하기 위하여 제 3원소를 첨가하면 100~300 μm 의 결정립 크기를 가지며, 특히 Zr, Ti 등을 첨가하면 100 μm 이하의 결정립을 얻을 수 있음이 보고되고 있다.^{3,6)} 따라서 본 연구의 실험에서 얻은 결정립 크기는 미세화 원소를 첨가하지 않은 합금으로서 비교적 미세한 결정립을 가지는 것으로 판단된다. 특히 작은 크기의 원소분말을 이용한 경우 매우 작은 결정립을 얻을 수 있음을 확인하였다. 그러나 형상기억 열처리 공정 후에는 오스테나이트 단상을 얻지 못하였다. 이는 원소분말의 크기가 작으면 최종 결정립크기는 작게 조절할 수 있으나, 원소분말 표면의 산화막이 상대적으로 커져서 SPS 공정으로는 완전하게 제거할 수 없기 때문이라 생각된다. 이를 보완하기 위하여 C 분말을 사용하여 실험한 결과, 평균결정립 크기가 작은 단상의 합금을 얻을 수 있었지만 결정립크기의 분포가 균일하지 못한 합금을 얻었다.

스파크 플라즈마를 이용하지 않은 기존의 분말야금화적인 방법으로 제조된 결과는 수십 μm 의 결정립 크기를 나타내기도 하며,⁷⁾ 가공 및 열처리에 따라 수백 μm 의 크기까지 성장하는 결과도 보여주고 있다.⁸⁾ 또한 기존의 방법은, 분말을 혼합기에서 장시간 혼합 후 고압을 이용하여 압축한 후 800°C 이상이 온도에서 1시간 이상 소결하고 다시 형상기억특성을 부여하는 열처리를 수행해야 하는 복잡한 과정을 거쳐야 하므로^{7,8)} 본 연구의 실험에서 이용한 SPS 공정이 더 경제적인 방법이라고 판단된다. 따라서 초기분말의 크기 혹은 다른 공정조건을 조절하는 등의 지속적인 연구를 통하여 미세결정립의 균일한 합금을 제조하면 Cu-계 형상기억합금의 성능향상에 많은 도움이 되리라 생각된다.

4. 결 론

미세결정립을 갖는 Cu-26.7Zn- 4.05Al(wt%) 형상기억 합금의 제조에 스파크 플라즈마 소결법을 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3단계의 소결공정을 적용하여 원소분말을 합금으로 제조할 수 있음을 확인하였다.
2. 소결체의 밀도는 모든 분위기에서 98.4% 이상의 높은 상대밀도를 보였으며, 소결분위기에 따라 진공에서보다 100%Ar 혹은 96%Ar + 4%H₂ 분위기에서 더 높게 나타났다.
3. 원소분말의 크기가 작은 경우에는 평균결정립 크기가 2~3 μm 로 매우 미세한 합금을 제조할 수 있었으나, 최종열처리 후에도 단일 상을 얻을 수 없었다.
4. 원소분말의 크기가 큰 경우에는 결정립의 크기가 70~72 μm 를 나타내고 있으며 오스테나이트 단상을 가짐을 확인하였다.
5. 원소분말의 크기가 작은 것과 큰 것을 혼합하여 제조했을 때, 평균결정립 크기가 15 μm 로 미세한 단일상의 합금을 얻을 수 있었지만 결정립크기는 불균일하게 분포함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R05-2002-000698-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

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, Metallographie, **19**, 401 (1986).
4. K. Murakami, Y. Murakami, K. Mishma and Y. Ikai, J. Japan Int. Metals, **48**, 115 (1984).
5. C. S. Choi and I. S. Chung, J. Korean. Inst. Met. & Mater., **34**, 680 (1996).
6. J. Janssen, F. Willems, B. Verelst, J. Maertens and L. Delaey, J. de Physique, **43**, C4-809 (1982).
7. N. Nakanishi and T. Shigematsu, Bull. Japan Int. Metals, **28**, 659 (1989).
8. Y. T. Choi and I. S. Chung, J. Korean Inst. Met. & Mater., **28**, 857 (1990).
9. N. J. Park, C. Q. Wang and H. J. Bunge, Mat. Sci. Forum, **157-162**, 827 (1994).
10. S. B. Yi and N. J. Park, Korean J. Materials Research, **9**, 322 (1999).
11. M. Tokita, J. Powder Tech. Japan, **30**, 790 (1993).
12. K. -S. Cho, S. Kim, S. -H. Beak, H. -J. Choi and J. -G. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **38**, 687 (2001).
13. M. Iyama et al., Abstracts of 1999 annual meeting of

- JSPM, 237 (1999).
14. T. Muraoka and T. Asaoka, Abstracts of 1999 annual meeting of JSPM, 238 (1999).
 15. N. J. Park, I. S. Lee, K. -S. Cho, S. Kim, J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology, **12**, 172 (2002).
 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, Z. Metallkde., **70**, 33 (1979).