



論文

Cu-Zn-Al계 형상기억합금의 변태특성에 미치는 열 Cycle 및 시효열처리의 영향

박 평 렬* · 김 의 준* · 박 세 윤** · 김 인 배*** · 박 익 민**

*부산대학교 대학원

**부산대학교 공대 금속과

Effect of Thermal Cycle and Aging Heat Treatment on Transformation
Characteristics of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys.

Pyeongyeol Park*, Ickjun Kim*, Seyun Park**, Inbae Kim**, Ikmin Park**

*Graduate School, Pusan National Univ

**Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National Univ

ABSTRACT

The effects of thermal cycle, aging heat treatment and Boron addition on the phase transformation characteristics and mechanical properties of the shape memory alloys of Cu-Zn-Al system, which was designed to operate about 80°C by this research group, were studied. From the view point of the effects of thermal cycle on the phase transformation temperature change, it was found that up to 100 cycles Ms and Af points increased by 3-7°C and Mf decreased a little bit and after that all of them were remain constant, and As point was not affected. All of the phase transformation temperatures were decreased 5-7°C by aging heat treatment, at 140°C for 24h however the effects of thermal cycle on aged alloys were same as on unaged alloys. As the thermal cycle increased the shape memory ability decreased a little up to 20 cycles, but above that it kept almost same ability. By Boron addition, grain size was refined from 1500 μ m to about 330 μ m and the hardness, fatigue property were improved but shape memory ability was lowered.

1. 서 론

형상기억효과는 Read에 의해 Au-Cd합금에서 처음 발견된 이후, Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, In-Ti합금등에서 연구 개발되어 워런 안테나, 에어콘 풍향 조절기, fastner, 의료용 교정기등에 폭넓게 응용되고 있다^{1,2)}.

Cu-Zn-Al계 형상기억합금은 모상 β 상의 급냉열처리

시의 열탄성형 martensite 변태(규칙B2 혹은 DO₃구조의 모상에서 9R 혹은 18R형 적층구조의 martensite로의 변태)를 이용한 것으로, 특히 온도변화만으로도 어떤 변태온도(As점)의 상하에서 가역적 형상변화를 보이는 RSME(reversible shape memory effect)를 나타내어 온실온도 제어가동기등에 이용되고 있다³⁾.

Cu-Zn-Al(Betalloy)계 합금은 Ni-Ti(Nitinol)계에 비해, 원료가 싸고 용해, 가공성이 좋아 생산비가 훨씬

저렴한 장점이 있는 반면에, 결정립이 조대하기 쉬워 변태변형의 방위 의존성이 크고⁴⁾, 탄성이방성이 커서 입계 취성파괴가 일어날 수 있으며, 열 cycle⁵⁾ 및 시효 열처리^{6,7)}에 의한 형상 기억능의 저하등이 문제점으로 지적되고 있다.

본 연구에서는 작동온도가 약 80°C인 Cu-Zn-Al계 형상기억 합금의 제조 설계를 행했고, 본 합금계의 실용화의 문제점으로 지적되고 있는 열 cycle 및 시효 열처리에 따른 변태 온도 및 형상기억능의 변화와 피로특성 등을 조사 검토하였으며 결정립 미세화의 목적으로 B를 첨가하여 기계적 성질, 변태특성, 형상기억능의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

작동 온도가 80°C 전후인 Cu-Zn-Al계 형상 기억합금의 설계를 위하여 Delaey에 의한 상태도⁸⁾와 Ms(K) = 2221 - 52wt% · Zn - 137 wt% · Al을 기초로 하여⁹⁾ Zn은 12~16 wt%의 조성범위를, Al은 6~9.5 wt%의 조성범위를 용해 제조하여 변태점을 예비검토한 결과, 형상기억 합금의 As점이 약 80°C를 나타내는 조성을 택하였고, 또한 결정립 미세화의 목적으로 B를 20ppm 첨가한 성분도 용해 제조하였다.

용해작업은 고주파 유도로(15kW)에서 고순도의 전해 등을 1100°C에서 먼저 용해한 후, 고순도의 Al과 Zn 및 B의 순서로 장입용해했다.

용해시 Zn의 증발을 최소화하기 위해 Zn을 Cu foil에 싸서 장입과 동시에 Ar gas의 주입을 행하였다.

이렇게 용해 주조된 시료의 성분분석결과는 Table 1과 같다.

용해 주조된 시료는 850°C에서 24시간 균질화처리를 한 후 850°C에서 swaging 열간 가공하였다. 변태점의 측정은 열팽창 시험기에서 10K/min의 속도로 측정하여

Table 1. Chemical Composition of the alloy. (wt%)

Elements Specimen	Cu	Zn	Al	B
Cu-Zn-Al	77.9	14.12	8.0	
Cu-Zn-Al-B	77.7	14.20	8.09	0.002

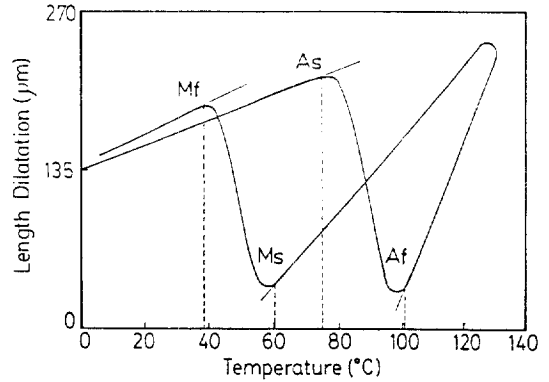


Fig.1. Schematic dilatation hysteresis behavior of Cu Base-14, 0-14.5wt% Zn-8, 0-8.5wt% Al.

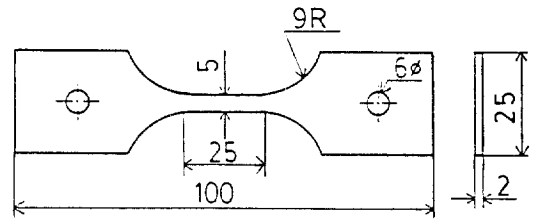


Fig. 2. Dimension and shape of specimen for tensile test.

Fig.1과 같은 hysteresis곡선으로부터 Ms, Mf, As, Af 점을 결정했다.

열 cycle은 1~5회 까지는 열팽창 시험기에서 연속적으로 행하였고, 30회, 100회, 300회는 상온의 물과 silicon oil bath를 사용하였다. Mf점 이하의 온도와 Af점 이상의 온도에서 각각 10초간 유지하여 행한 후 열팽창 시험기에서 변태점을 측정하였다. 시효열처리는 140°C의 silicon oil bath에서 시간에 따른 등온 시효처리를 행하였다.

피로시험은 시료를 2.0mm 두께로 850°C에서 열간압연하여 Fig.2의 시편규격으로 가공하여 Instron에서 행하였다.

형상기억능시험은 0.5t×10w×100 l의 시편을 제작하여 Fig.3과 같이 결정하였다. (a)는 36mm의 원형 ring으로 구속변형시킨 후의 형태이고 (b)는 Af온도 이상 가열시킨 후 Mf온도 이하로 냉각한 후의 형태이다. 곡률 반경의 비로부터 형상기억능(R_{At}/R_{Mt})을 계산하였고

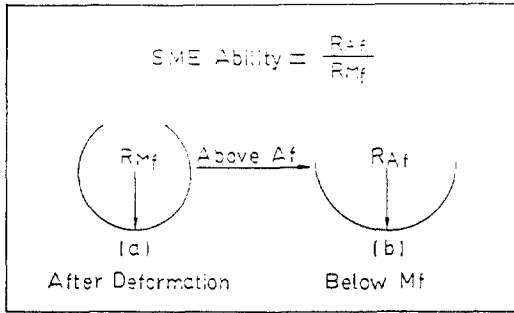


Fig. 3. Schematic illustration showing how SME ability are determined.

이 비가 1에 가까울수록 형상기억효과가 우수함을 의미한다.

조직관찰은 15% HNO₃+85% ethanol에서 전해연마 후 FeCl₂ 10g+HCl 30cc+H₂O 120cc에서 부식하여 행했다. 경도는 Micro Vickers 경도기를 사용하여 load 300g으로 시험을 행하였고 피로파면은 SEM으로 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열 Cycle 및 시효 열처리에 따른 변태특성

Fig. 4, 5는 Af점 이상의 온도인 140℃와 Mf점 이하의 상온의 물에 10초씩 유지시키면서 번갈아 침지한 후 변태온도를 측정할 결과를 나타낸 것으로서, 열 cycle

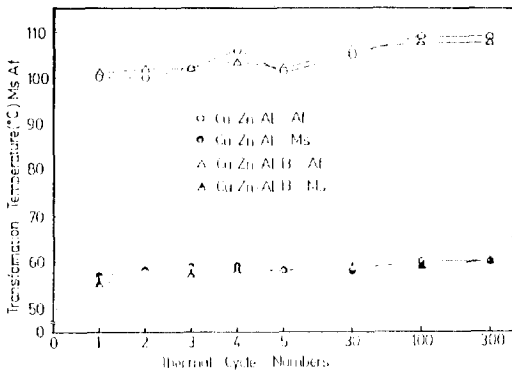


Fig. 4. The change of Ms, Af temperature by thermal cycling.

수의 증가에 따라 As점은 거의 일정하고 Mf점은 약간의 감소를 가져오는 반면, Ms, Af점은 초기에는 3~7℃의 상승을 가져오다가 약 100cycles이후 부터는 포화단계에 접어든다는 것을 알 수 있다.

Cu계 형상기억합금의 경우 열 cycle에 따른 Ms점의 변화는 합금조성에 따라 변화해서 Cu-Zn-Ni계에서는 저하하고¹⁰⁾, Cu-Zn계에서는 상승 및 저하의 상반된 보고가 있고^{11, 12)}, Cu-Zn-Al계에서는 상승하는 것이 보고되어 있다⁴⁾. Cu-Al-Ni계에서의 Ms, Af점의 저하는 열 cycle에 따라 전위가 도입되어 DO₃형 규칙격자의 반사강도가 저하되기 때문으로 설명되고 있다.

본 연구에서의 Ms, Af점의 상승현상은 열 cycle에 의해 전위가 도입되고 그것이 martensite의 핵생성 site가 되기 때문이라고 사료된다. 전위의 핵생성 site로서의 역할은 martensite상이 9R(혹은 18R)형일 때 현저하게 나타나는데 그 이유는 이 type의 martensite상이 핵생성에 대한 장벽이 작아 용이하게 핵생성할 수 있기 때문이다. 그 실험적 증거로서 9R형의 martensite는 열 cycle에 의해 Microstructural Memory Effect(MME)가 관찰되는 사실¹³⁾, 통상 Af점미상의 온도에서도 martensite정이 잔류한다는 사실¹⁴⁾, 열 cycle에 의해 training효과가 나타나는 사실등이 관찰 보고되고 있다¹⁵⁾.

열 cycle에 따른 변태특성변화의 원인이 상술처럼 전위 도입에 있으므로 결정립 미세화에 의해 slip 변형응력을 높이는 것이 유효하다.

As와 Mf가 별로 영향을 받지 않는 이유는 모상→

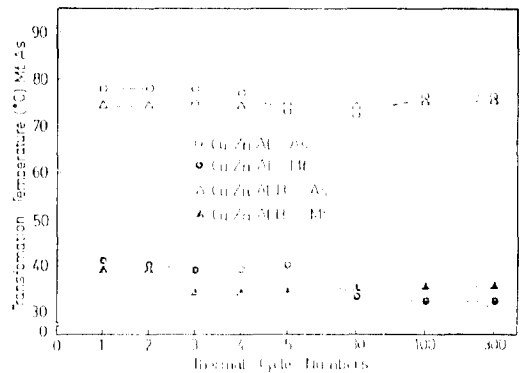


Fig. 5. The change of As, Mf temperature by thermal cycling.

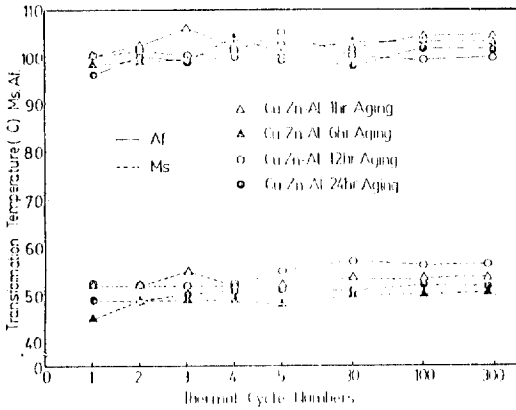


Fig. 6. The change of Ms, Af temperature of Cu-Zn-Al alloy by thermal cycling after aging.

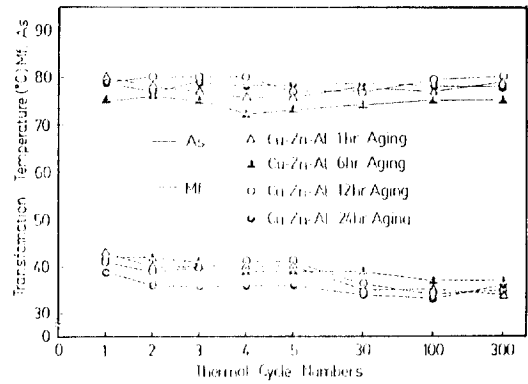


Fig. 7. The change of As, Mf temperature of Cu-Zn-Al alloy by thermal cycling after aging.

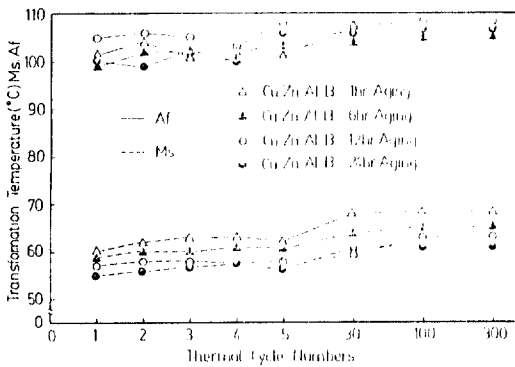


Fig. 8. The change of Ms, Af temperature of Cu-Zn-Al-B alloy by thermal cycling after aging.

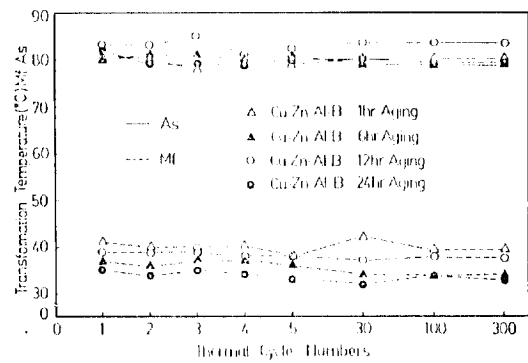


Fig. 9. The change of As, Mf temperature of Cu-Zn-Al-B alloy by thermal cycling after aging.

martensite 변태는 핵생성에 의존하지만 martensite→모상의 열변태는 martensite의 수축소멸에 의한 과정이므로 열 cycle에 의한 우선 핵생성 위치의 자극 및 martensite의 안정화에 의해 영향을 적게 받는 것으로 사료된다.

한편 형상기억합금은 고온상인 β 상의 안정한 상태에서 냉각되면서 α_1, γ_2 상의 석출이 억제될 때 B₂나 DO₃ 규칙화 변태를 일으켜 β_1 상이 된 다음 열탄성 martensite 변태에 의해 β_1' 상이 되는 과정을 거쳐야 한다. 이러한 열탄성 martensite 변태온도에 영향을 주는 인자로서는 합금조성, 저온시효¹⁶⁾, 잔류응력⁵⁾, α 와 γ_2 상의 석출등이 있다¹⁷⁾.

시효에 따른 안정상(α, γ_2)의 석출은 변태온도를 변화시키고 궁극적으로 형상기억효과의 상실을 초래하므로 안정상의 석출이 발생하지 않으면서 시효효과가 충분히 기대되는 온도인 140°C에서 β_1 상의 모상을 시효시켰다.

Fig. 6, 7, 8, 9는 시효시간 및 열 cycle 수에 따른 변태온도의 변화를 나타낸다. 시효시간에 따라 각 변태온도(Mf, Ms, As, Af)는 비슷한 양상으로 저하함을 보여주고 저하폭은 약 5~7°C가 됨을 보인다. 열 cycle 수에 대한 변태온도는 위에서 설명한 Fig. 4, 5와 동일한 양상을 띤다.

시효에 따른 변태온도의 저하는 시효에 의한 공공소멸이나 규칙화가 일어나 모상안정화가 진행되어서 변태

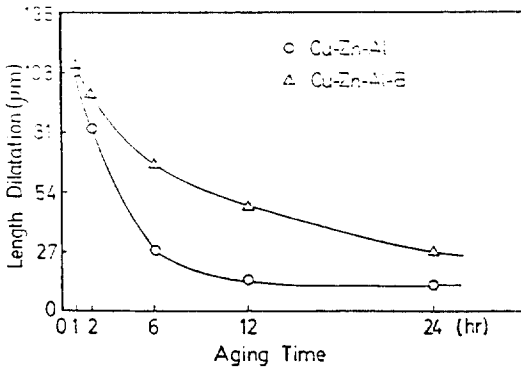


Fig.10. Effect of aging time on total expansion length of Cu-Zn-Al alloy.

온도가 저하하는 것으로 설명되며 이러한 결과는 온도 구간 50°C~120°C까지 Cu-Zn-Al합금에 대해 시효한 Cook과 Brown의 연구결과와도 일치한다¹⁶⁾. Melton과 Mercier는 Cook과 Brown에 의해 연구된 비슷한 조성의 Cu-Zn-Al합금의 급냉한 martensite는 B₂규칙화와 공존하는 9R(β') 구조를 가진다고 보고했다¹⁸⁾.

이런 연구결과를 토대로 하여 시효기구는 DO₃규칙화의 온도가 B₂규칙화 보다 낮기 때문에⁸⁾ 저온시효시에 B₂에서 DO₃규칙화의 천이(transition)가 일어나고 시효시간에 따라서는 β₁상에 공존하는 B₂규칙화가 DO₃규칙화로 천이함으로써 변태온도의 감소가 뒤따른다고 생각된다.

한편, 시효시간에 따른 열팽창 길이의 변화는 Fig.10에서 알 수 있듯이 8.5×10⁴sec 이후부터는 모상이 열평

형상태에 도달하여 그 이상의 시효는 모상 안정화에 주는 영향이 적어진다고 사료된다.

3.2. B첨가에 따른 기계적 특성변화

Photo.1은 Cu-Zn-Al 및 Cu-Zn-Al-B 시료를 850°C에서 5분간 용체화 처리 후 수냉한 것으로, B무첨가합금의 결정립크기는 1500μm 정도이고 B첨가한 합금의 결정립크기는 330μm 정도로서 B첨가에 따라 결정립이 약 1/5로 미세화됨을 알 수 있다.

이는 B이 합금중의 다른 원소와 결합하여 석출물 혹은 화합물을 형성하여 핵생성 site 역할을 해서 핵 발생 속도를 증가시키거나 입계이동을 방해해서 결정립 성장을 억제하기 때문으로 사료된다¹⁹⁾.

Fig.11은 시효 시간에 따른 경도치의 변화를 나타낸 것으로서 6시간 시효까지는 거의 변화가 없으나 6시간 부터는 경도가 증가하다가 12시간 이후 다시 복원하는 현상을 볼 수 있으며 6~12시간 구역의 경도 증가는 β₁, β₁'상에서 α₁, γ₂상이 석출되기 때문에 경도를 증가시킨다고 사료된다.

Cu-Zn-Al계 형상기억합금에서는 반복변형에 따른 피로 수명의 예측, 원인의 해명 및 피로강도의 개선은 실용상 중요한 문제이며, 모상과 martensite 상간의 異相계면, martensite 형제정간의 계면 및 결정입계등이 변형에 관여하면 피로수명은 현저하게 영향을 받는다.

Fig.12는 Cu-Zn-Al 및 Cu-Zn-Al-B합금의 피로강도를 나타낸 것으로서 B의 첨가에 따른 결정립 미세화에 의해 피로강도가 개선되어지고 피로한도는 1.0×10⁶ cycles에서 1.4×10⁶cycles 정도로 변화되어 기계적 성



(a) Cu-Zn-Al×50



(b) Cu-Zn-Al-B×50

Photo 1. Optical micrographs showing grain refinement by boron addition.



Photo 2. Scanning electron micrographs showing fatigue fracture facets of Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Al-B alloy

질이 향상되었음을 알 수 있다.

Cu-Zn-Al합금의 피로 파면은 photo 2의 (a)와 같이 파괴의 원인이 결정입계 혹은 모상과 martensite상의 계면에서 변형의 정합성을 유지하기 위해서 생겨난 응력 집중의 영향이라고 사료되는 전형적인 입계파면을 나타내며, Cu-Zn-Al-B 합금의 경우는 photo 2 (b)와 같이 Cleavage 파면에 river pattern 등이 혼합된 파면으로 B 첨가에 따라 입계파괴에서 입내파괴로 변화함을 알 수 있다.

이는 martensite정내의 쌍정 계면의 정합성이 좋고 저응력에서 용이하게 이동할 수 있기 때문이라 생각되며 특히 입내에서의 응력집중은 B첨가에 따른 결정립 미세화에 의해 크게 저하된다고 사료된다.

3.3. 열 cycle에 따른 형상기억능의 변화

Cu-Zn-Al계 합금은 Mf점 이하의 온도와 Af점 이상의 온도에서 반복 침지하는 training처리를 행하면, 가역형상기억효과를 나타낸다.

본 연구에서는 100mm의 관상시료를 용체화 처리하고 수냉한 후 Mf점 이하의 온도에서 photo.3(a)와 같이 36mm의 ring의 형태로 구속 변형하여 1시간 동안 유지시켰다. photo.3(b)는 변형 후의 모양으로 탄성변형에 의해 완전한 ring의 형태는 나타나지 않는다.

Photo.4와 5의 (a)는 Af점 이상인 140°C로 가열한 경우의 형상이고 photo 4와 5의 (b)는 Mf점 이하인 상온의 물에 침지한 경우의 형상이다. (a) 형상과 (b) 형상간의 형상기억효과는 training에 따른 martensite의

우선방향에의 생성, 성장 혹은 martensite variant의 교차등에 기인한 것으로 사료된다¹⁹⁾.

Fig.13은 Cu-Zn-Al합금과 Cu-Zn-Al-B합금의 열 cycle에 따른 형상기억능의 변화를 나타낸 것으로서 열 cycle수가 증가함에 따라 형상기억능은 B첨가 및 B무첨가 시편 모두 저하하는 경향을 나타내다가 15~20 cycles후에는 포화단계에 접어든다는 것을 알 수 있다.

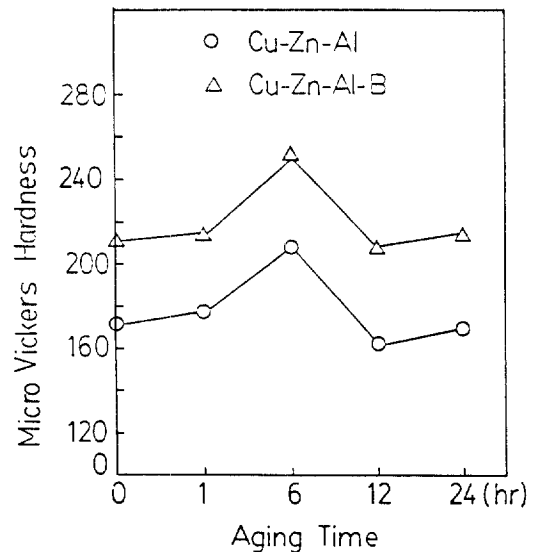


Fig.11. Effect of aging time on the micro Vickers hardness of Cu-Zn-Al alloy.

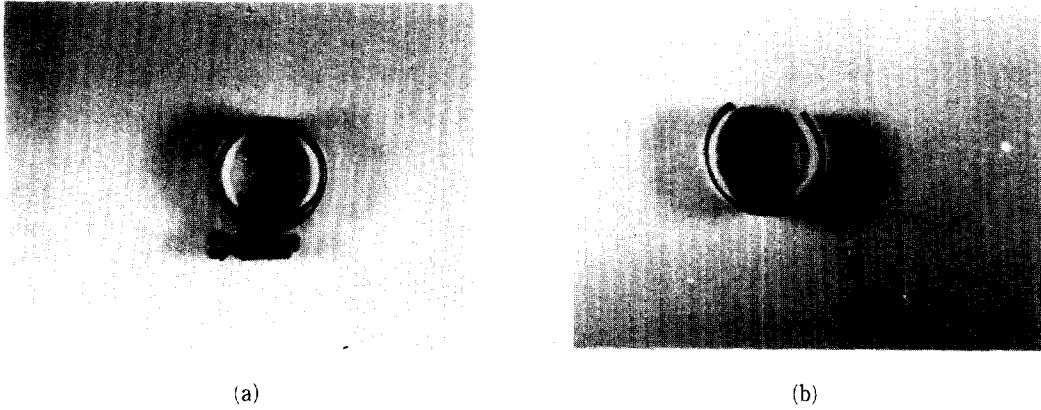


Photo 3. The shape after constraining deformation by 36φmm ring below Mf for 1hr.

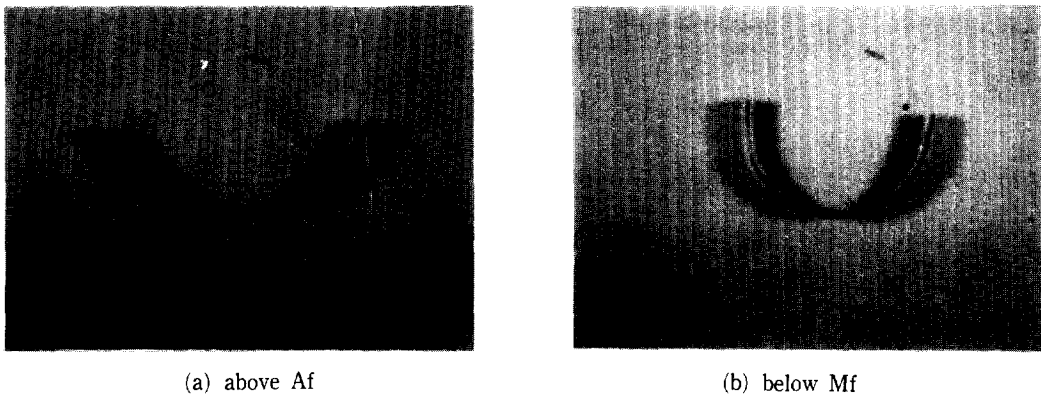


Photo 4. Shape memory effect (a→b) and reversible shape memory effect (b→a) of Cu-Zn-Al specimen produced by training.

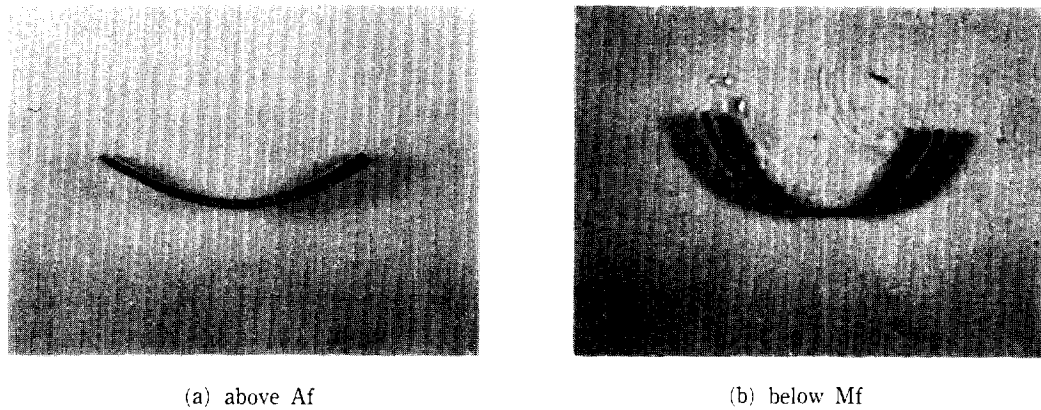


Photo 5. Shape memory effect (a→b) and reversible shape memory effect (b→a) of Cu-Zn-Al-B specimen produced by training

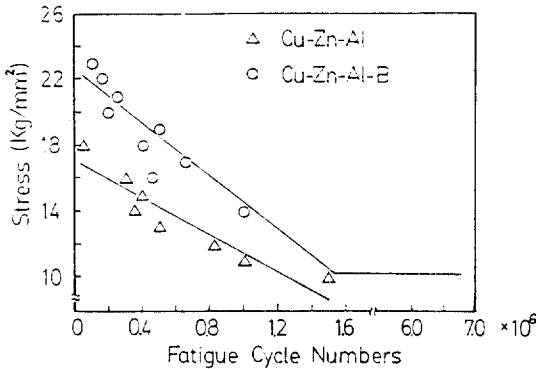


Fig. 12. S-N Curves of Cu-Zn-Al alloy.

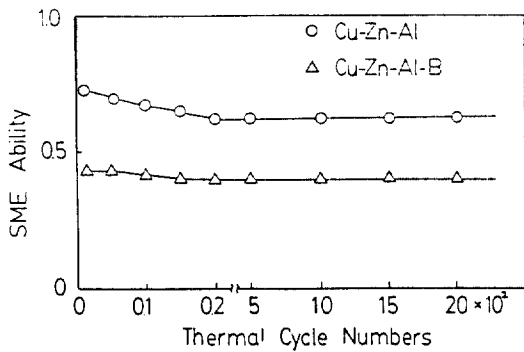


Fig. 13. Influence of thermal cycling on SME ability.

B첨가 합금은 B무첨가 합금에 비해 형상기억능이 0.71에서 0.43으로 저하되는데, 이는 조대한 결정립을 가진 합금에서는 입내의 martensite variant의 재배열 응력이 낮아 저응력에서도 변형이 이루어 질 수 있으나 미세한 결정립을 가지는 B첨가 합금의 경우에는 martensite variant를 재배열하는데 필요한 응력이 입계 구조에 의해 증가되어 소성변형이 발생하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

작동온도가 약 80°C인 Cu-Zn-Al계 형상기억합금을 설계 제조하여 변태특성, 형상기억능, 기계적성질에 미치는 열 cycle 및 시효 열처리의 영향, B첨가의 영향을

조사 검토하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 열 cycle에 따른 변태온도의 변화는 As점은 거의 일정하지만, Ms점 및 Af점은 초기단계에는 3~7°C 상승하고 Mf는 약간 저하하나 100cycle 후 부터는 포화단계에 접어들어 일정해 졌다.
2. 시효 열처리에 따른 변태온도의 변화는, 140°C에서 24h 시효한 경우 5~7°C 저하했고, 시효 후 열 cycle에 따른 변태온도의 변화는 무시효재와 비슷한 경향을 나타냈다.
3. 열 cycle에 따른 형상기억능의 변화는 초기에 약간 저하하나 20cycle전후 부터 일정해 졌다.
4. B첨가에 따른 결정립 크기는 무첨가 합금의 1500 μm에서 330μm정도로 미세화 되었고, 경도, 피로특성은 향상되었으나 형상기억능은 저하되었다.

5. 후기

본 연구는 1988년 과기처 특정연구과제의 일부로 이를 지원해 준 과기처와 동환산업(주)에 감사드리며, 본 연구 수행 중 作故한 故 元尙伯博士님의 冥福을 빌어 마지 않습니다.

6. 참고문헌

1. K. Ostuka and K. Shimizu; Int. Met. Rev., (1986) vol. 31, No.3, p93.
2. 形状 記憶合金用途 開發調査 研究委員會編: 形状 記憶合金의 用途 開發에 關한 調査研究 報告書, (1983), p54.
3. C.M. Wayman; J. of Metal, (June 1980) 129-137.
4. J.C. Li and G.S. Ansell; Met. Trans., 14(1983) 1293.
5. J. Perkins and W.E. Musing; Met. Trans., 14(1983) 33.
6. L. Delaey, T. Suzuki and J.V. Humbeek; Scripta Met., 18(1984) 477.
7. M.D. Graef, J.V. Humbeek, M. Andrade and L. Delaey; Scripta Met., 19 (1985) 643.
8. L. Delaey, A. Deruyttere, N. Atrnoudt. and J.R. Roos; Shape Memory Effect, Super-elasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys, INCRA

- Research Report (Project No.238), February, 1978.
9. 龜井 清, 杉本孝一, 小松伸也, 中材康彦, 杉本陸史: 伸銅 技術研究會誌, 21(1982), 153.
 10. 中田芳幸, 唯木次男, 清水謙一, 日本金屬學 講演概要(1984. 4月) p 304.
 11. Horace Pops and T.B. Massalski; TMS-AIME (1964)vol. 230, p1662.
 12. Setsuo Kajiwara; Trans. Natl. Res. Inst. Met (Jpn)1976. vol. 18, p220.
 13. S. Kajiwara: Proc. 1st JIM Int. Symp. on New Aspects of Martensitic transformation, Trans. JIM. vol. 17 (1976), p81.
 14. 材上健一, 材上幸久, 三島健司, 猪飼靖; 日本金屬學會誌 48 (1984) 115.
 15. J. Perkins and R.O. Sponholz; Met Trans. 15 A(1984) 313.
 16. J.M. Cook and L.M. Brown; Scripta., 12 (1978) 949.
 17. K. Matsuchita, T. Okamoto; J. of Mat. Sci. 20c(1985) 689.
 18. K.N. Melton and O. Mercier; Met. Trans., 1979, vol. 10A p.875.
 19. J. Perkins; Met. Trans., 13(1982) 1367.