

論 文

Cu-Zn-Al 형상기억 합금의 열사이클에 따른
집합조직의 변화에 관한 연구홍대원·박영구
전북대학교 금속공학과

A Study on Change of Texture During Thermal Cycling in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy

D.W. Hong and Y.K. Park

Department of Metallurgical Engineering, ChonPuk National University

ABSTRACT

The shape memory effect results from the martensite transformation of each individual grain. Thus it is necessary to study the texture and its variation.

In this study the change of texture during thermal cycling and its effect on shape memory ability are investigated. The major component of the rolling texture in the parent phase is identified (001)[110], and minor components are (112)[110], (111)[112]. {hkl}<100> fiber texture is developed at 45° from rolling direction. In the case of martensite phase, it is estimated that the major component is (011)[100] and the minor components are (105)[501], (010)[101] and (100)[001]. According to thermal cycling, severity of texture, especially (001)[110] component in parent phase and (011)[100] component in martensite phase are increased. The shape memory ability is increased with increase of thermal cycles and also increased as the direction of specimen approach to 45° from rolling direction. After first thermal cycling the temperature of transformation can be define clearly and Ms and As are raised by thermal cycling.

1. 서 론

형상기억합금은 최근 10년동안 학문적으로나 공업적으로 크게 주목을 받고 있는 기능성 신금속재료의 하나로서 많은 연구가 진행되고 있다.

형상기억효과는 결정학적으로 마르텐사이트 변태에 기초를 두고있다. 따라서 형상기억효과를 이해하고 개선하기 위해서는 변태에 관한 결정학적 관점에서의 연구가 필수적이다. 현재까지 보고된 실용 가능한 형상기억합금으로는 Ni-Ti계, Cu계(Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Sn),

Fe계(Fe-Ni, Fe-Mn-Si)로 대별할 수 있다. 이 중에서 Cu계인 Cu-Zn-Al 합금은 다른 합금계와 비교하여 값이 싸고 성형이 용이하며 내식성이 비교적 좋으므로 특히 관심을 모으고 있다. 또한 Cu-Zn-Al계 합금의 경우 변태에 관한 결정학적 관계가 투과전자 현미경과 X선 회절분석 등의 방법으로 최근에 비교적 광범위하게 연구되고있다¹⁻¹²⁾.

이 합금의 형상기억효과는 고온의 불규칙상을 급냉하여 규칙상을 거쳐 마르텐사이트로 변태 처리함으로써 얻을 수 있다. 이때 규칙 β상의 결정구조는 합금의 조

성이나 열처리 조건에 따라 CsCl 형의 B2 구조와 Cu_3Al 형의 DO_8 구조로 표현되는 체심 입방정 구조이다^{2-4, 6)}.

모상인 β 상으로 부터의 변태상인 마르텐사이트의 결정구조는 사방정구조에 가까운 단사정 구조로서 원자의 주기적인 적층구조에 따라, M3R, M9R 또는 18R 등으로 구분된다. 잘 알려진 바와 같이 모상과 마르텐사이트는 어떤 한정된 방위 관계가 존재하고 이 방위관계는 변태에 관한 여러가지 문제에 접근 하는 데 중요한 역할을 한다⁹⁾. Cu-Zn-Al 합금에서 모상은 스스로 조정하여 마르텐사이트의 24 variant로 변태된다⁸⁾. 형상 기억 현상은 이들 variant가 어떤 한정된 방위 관계에 따라 변태할 때 발생한다. 최근의 이들 합금에 대한 결정학적인 관점에서의 연구는 적층구조⁸⁾, habit 면의 결정⁹⁾, 공간군, 격자상수의 측정, 전위배열의 이방성¹⁰⁻¹³⁾ 등 개개의 결정에 관한 연구에 한정되고 있다. 그러나 실제로 형상기억현상은 개개 결정립의 변태에 의한 총체적 결과이므로 전체 결정립의 분포상태와 이들의 변화 즉 결정 우선방위(preferred orientation)에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

지금 까지 조사한 바로는 이러한 관점에서의 연구는 별로 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 Cu-Zn-Al 형상 기억 합금에서 초기 모상의 결정 우선방위에 따라 변태상의 우선방위가 어떻게 변화하나를 조사하고 이러한 변화가 형상기억 효과에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 합금설계 및 합금의 제조

본 연구에 사용할 합금은 Ms 온도를 실온 이상으로 하고 가공성이 양호하며 결정학적 연구자료가 비교적 많은 조성으로 하고 결정립 미세화를 위하여 Zr을 미량 첨가 하였다. 고순도의 해당 순금속을 장입하여 고주파 유도로서 4Kg의 주괴를 제조 하였다. 동일한 목표조성으로 1차 용해하여 성분분석을 한후 회수물 등을 재 조정하여 2차 용해 하였고 목표조성의 합금을 얻었다. 성분분석은 ICP(Induced Coupled Plasma) 분석장치를 이용하였고 원자 흡광분석으로 이를 다시 확인 하였다.

Table 1. Chemical Composition of Specimen.

elements	Zn	Al	Zr	Cu
at. %	17.74	16.12	0.06	66.08

주괴 상태에서의 합금의 조성은 Table 1과 같으며 이 시료의 전자 농도는 1.49이다.

2.2. 단조 및 압연

지름 70mm 길이 1300mm의 주괴를 1073K에서 24시간 균질화 처리 한후 열간 단조하여 10mm 두께의 slab로 만든 후 이로부터 가로와 세로가 모두 70mm인 세개의 시편을 채취 하였다. 이 중에서 하나의 시편은 지름 70mm의 원판으로 가공 하였다. 이들 시편을 다시 1073K로 가열하여 열간 압연 하였다. 이때 하나의 시편은 압연 집합조직을 극히 약화시켜 압연 판면에서 결정학적으로 거의 등방적인 상태가 되게 하기 위하여 열간압연만 하였으며 압연방향을 계속하여 변화시켜 시편의 형태가 원형이 유지되도록 하였다(이 시편을 편의상 다방향 압연 시편이라 일컬음). 또 하나의 시편은 압연방향을 일방향으로 일정하게 유지 시켰다(이하 일방향 압연 시편이라함). 이 경우에는 집합조직의 집적도를 강화시킬 목적으로 열간압연 후 30% 냉간압연 하였고 최종 두께는 두 경우 모두 0.6mm로 하였다.

2.3. 변태온도의 측정

일방향 압연한 시편과 다방향으로 압연한 시편으로부터 시료를 채취하여 1023K에 5분간 유지하고 얼음물에 급냉한 후 DSC(Differential Scanning Calorimeter)에서 승온 속도 10K/min으로 실온에서 673K까지 가열 한 후 다시 실온으로 냉각하면서 변태점을 조사 하였다. 또한 두 시편으로부터 채취한 또다른 시편의 온도를 실온에서 423K까지의 온도구간에 걸쳐 점진적으로 가열-냉각하면서 모상의(200)과 마르텐사이트 상의(0 0 18)의 회절선의 생성 및 소멸과정을 연속주사법으로 관찰하여 변태온도를 확인하였다. 압연과정에서 시편의 변태온도의 차이는 거의 감지할 수 없었고 Ms 점은 340K, M_r 점은 312K, A_s점은 346K, A_r점은 362K 부근이었으며 DSC를 이용한 측정과 X선 회절을 이용한 측정 결과는 실험 오차 범위 내에서 잘 일치하였다.

2.4. 열 사이클링 처리

열사이클링 처리의 전반적인 공정은 Fig.1과 같다. 용체화 처리 후 급냉한 시편을, 변태 횟수에 따른 집합조직의 변화와 형상기억능을 조사하기 위하여 M_r 온도 이하에서 A_r온도 이상의 구간을 1회, 2회, 5회, 30회 까지 반복 열처리하였다. 이때 가열은 실리콘유 중에서, 냉각은 얼음물 중에서 하였다.

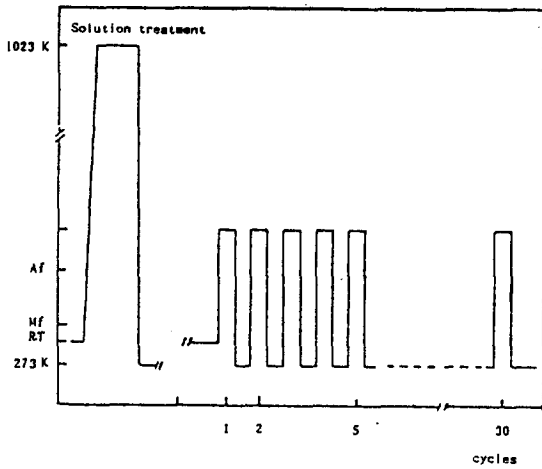


Fig.1. Schematic diagram of thermal cycling.

2.5. X선 회절에 의한 결정구조 분석

다방향 압연 시편을 1) 균질화 처리한 후 급냉한 상태, 2) 373K에 가열한 상태에서 X선 회절을 조사하였다. 회절 조건은 Cu Ka X선과 Monochromator를 사용하였고 주사속도는 0.5°/min, 관전압, 관전류는 40KV, 20mA 이었다. 회절선은 20-90°(2θ) 범위에 걸쳐 연속 주사법으로 측정하였다. 승은 X선 회절실험은 대기 중의 고온 X선 회절 장치내에서 실시하였고 승은에서의 노출시간을 줄이기 위하여 각 회절선 위치 부근에서 부분적으로 연속 조사하였다.

2.6. 집합조직의 측정

각 제조 과정을 거친 시편에 대하여 실온 및 승온 상태에서 Shultz 반사법과 Decker 투과법으로, 마르텐사이트의 경우에는(0 0 18) 결정면을, 모상의 경우에는(002) 결정면에 대하여 극점도를 측정하였다. 인접회절선과의 분리를 고려하여 장파장의 Co Kα X선을 사용하였다. random 시편은 본연구의 시편으로 부터 기계적 방법으로 미세분말을 채취하고 응력완화 어닐링하여 제조하였다. 마르텐사이트상의 극점도 분석을 위하여, 측정된 격자상수의 사방정에 해당하는(001) 표준투상도를 작성하였고 이를 이용하여 indexing 하였다.

2.7. 형상기억능 조사

열사이클링 처리한 시편으로부터 압연방향(RD 방향)에 대하여 가로방향(TD 방향)으로 0, 22.5, 45, 77.5, 90°가 되도록, 넓이 5mm에 길이 80mm의 시편을 각각 절취하였다. 이들 시편을 지름 25mm 정도의 원형으로

Mf 이하인 실온에서 소성 변형한 후에 Af 온도 이상으로 가열하여 시편의 곡률반경의 변화 비율(rMf/rAf)로부터 형상기억능을 평가 하였다.

3. 실험결과

3.1. 열사이클링에 따른 변태온도와 결정구조의 변화

압연-용체화처리-급냉 후의 시편을 여러번 반복하여 가열, 냉각하면서 측정한 DSC 결과, 처음 가열-냉각사이클의 경우 명확한 변태점을 발견할 수가 없으나 2주기 이후부터 변태점이 명확해지며 반복주기에 따라 Ms 점과 As 점은 거의 변화하지 않았다. 처음 가열-냉

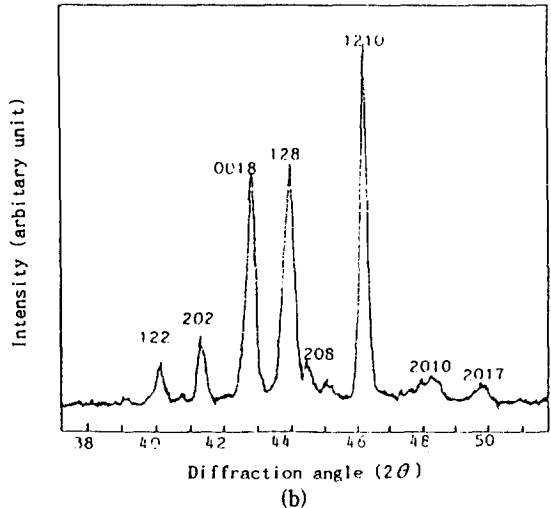
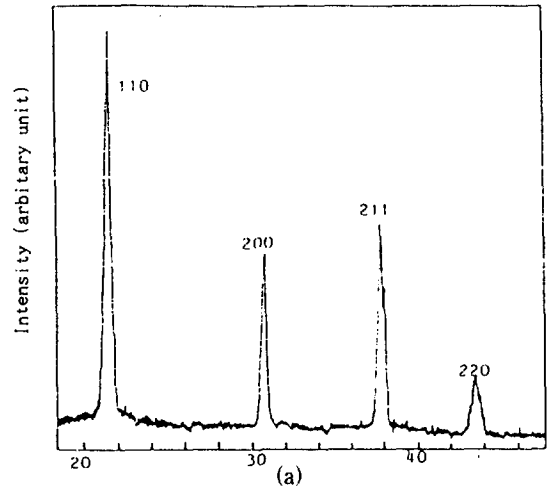


Fig.2. X-ray diffraction profiles for (a) parent phase and (b) transformed phase.

각 사이클의 경우 변태점이 불명확한 것은 급냉 후 상당 시간 경과하여서 마르텐사이트가 안정화되었기 때문으로 보인다¹⁴⁾. 또한 Zr 첨가에 의하여 평균 결정립 크기가 50 μm 정도로 미세화 되어 이후의 X선 회절 실험에서 조대 결정립에 의한 회절현상의 신뢰성 및 재현성 저하 문제를 극복할 수 있었다¹⁵⁾. Fig.5는 실온과 승온 X선 회절 실험에서의 회절선의 형태이다. 시편의 결정 구조는 Fig.2(a)에 나타난 바와 같이 Af 이상 온도에서 체심입방정의 규칙구조를 나타내며 최소자승법으로 계산한 격자상수는 $a = 5.864 \text{ \AA}$ 이다. Fig.2(b)의 저온상의 경우에는 이미 발표된 유사조성 합금의 회절선과 비교

한 결과 M18R 마르텐사이트 임을 확인할 수 있고^{4 16-17)} 격자상수가 $a = 5.381$, $b = 4.325$, $c = 37.675$, $\beta = 88.7^\circ$ 인 단사정구조이다.

3.2. 열사이클링에 따른 집합조직의 변화

Fig.3(a)와 (b)는 각각 일방향 및 다방향 압연시편의 M18R 마르텐사이트 조직의(0 0 1) 극점도이다. (a) 그림의 일방향 압연 시편 경우에는 높은 집적도의 집합조직을 나타내며, (011)[100], (010)[101], (100)[001], (105)[501] 방위 성분의 집적도가 특히 높으며 주방위는 (011)[100] 임을 알 수 있다. (b) 그림의 다방향 압연 시편 경우에는 일방향 시편의 경우에 비하여 집적도

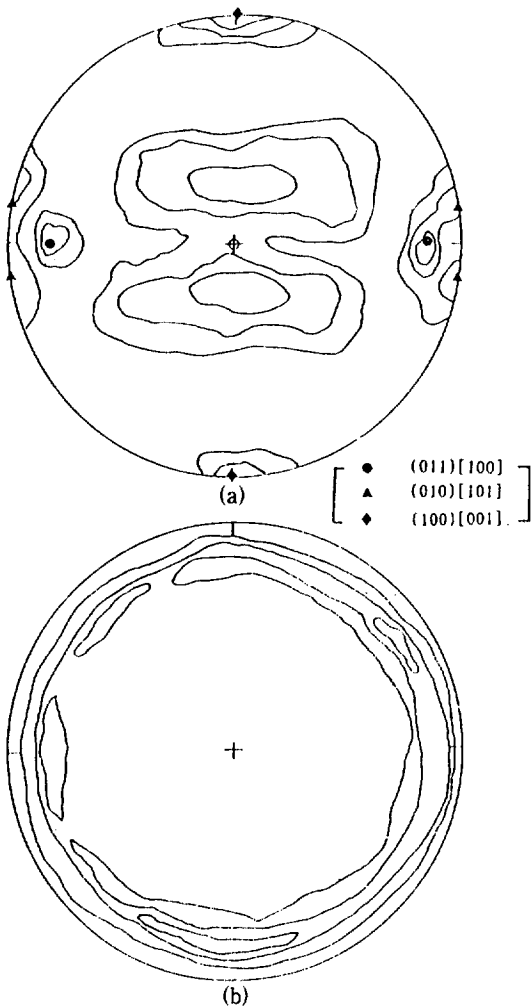


Fig. 3. Textures of martensite phase in (a) uni-directional and (b) multi-directionally rolled Cu-Zn-Al alloy.

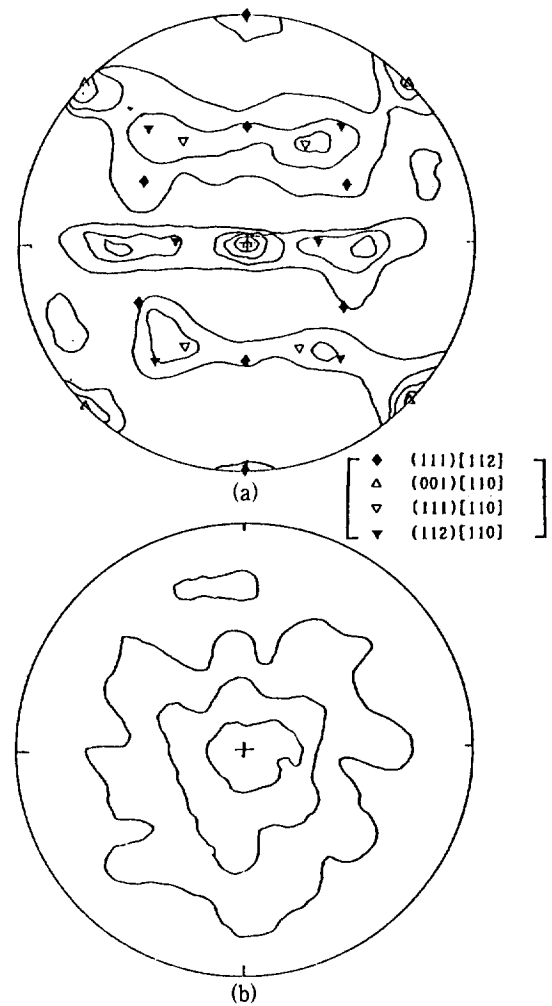


Fig. 4. Textures of parent phase in (a) uni-directionally and (b) multi-directionally rolled plates.

가 약하나 (011)[uvw]의 섬유 방향이 판면에 수직인 섬유집합조직을 나타낸다.

한편 β_1 온도 영역으로 가열한 상태에서 측정된 두 시편의 집합조직을 Fig.4의 (100)극점도에 나타냈다. Fig.4(a)는 일방향으로 압연한 시편, Fig.4(b)는 다방향으로 압연한 시편에 대한 극점도이다. 일방향 압연 시편의 경우 bcc 금속의 압연 집합조직과 유사한 형태를 나타냄을 알 수 있고 대표적인 방위성분은 (001)[110], (112)[110], (111)[112], (111)[110], 이고 이 중에서 주방위 성분은 (001)[110], (111)[110] 이다. 이들은 전체적으로 {hkl}<100>의 섬유 집합조직을 유지하고 있

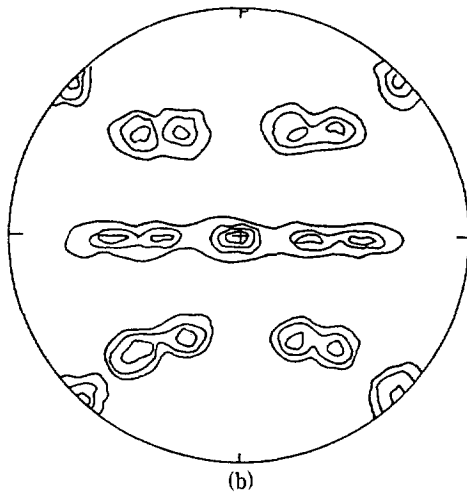
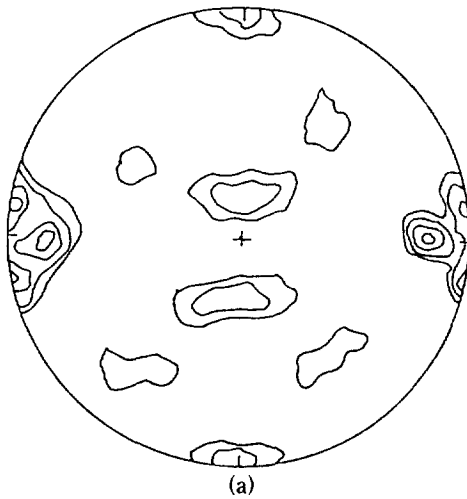


Fig.5. (001) pole figures of (a) martensite phase and (b) parent phase after 30th thermal cycling.

음을 알 수 있다.

Fig.5는 일방향 압연 시편을 30회 열사이클링 처리한 후의 시편들에 대한 β_1 상과 β_1' 에 대한 극점도를 나타낸 것이다. 또한 극점도로부터 측정된, 열사이클링 처리에 따른 각상의 집합조직 성분의 변화를 Fig.6과 7에 보였다. 이들 결과로부터 열사이클링 처리에 따라

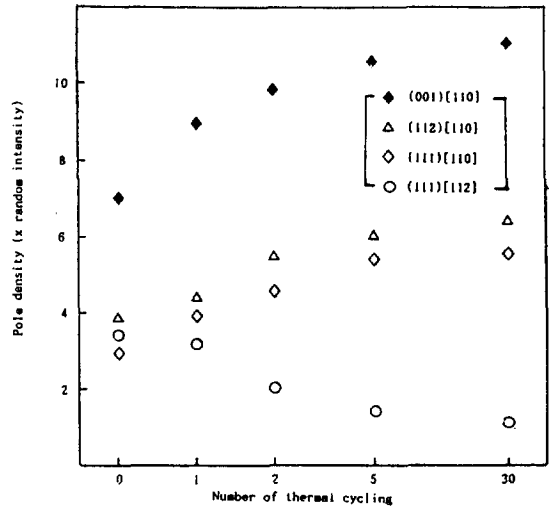


Fig.6. Changes in orientation density of parent phase during thermal cycling.

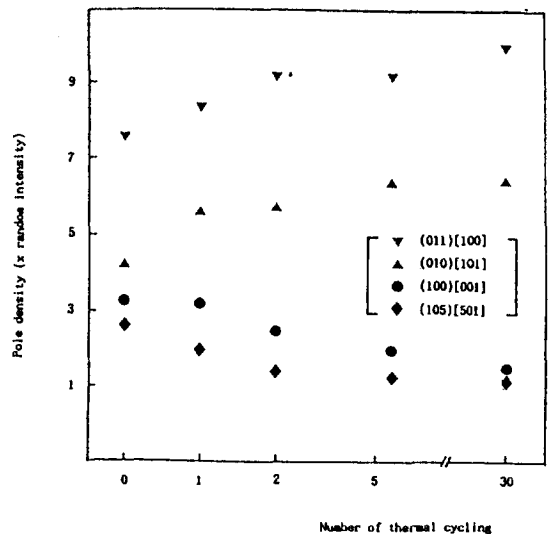


Fig.7. Changes in orientation density of martensite phase during thermal cycling.

전반적으로 집합조직의 집적도가 강화되며 초기의 우선 방위 성분들이 더 명확히 구분되어 짐을 알 수 있다. 특히 β_1 상의 경우 (001)[110] 성분의 증가가 두드러지며 이 방위는 ND를 축으로 RD 방향으로 집중하는 형태로 변화한다. 이것은 결국 다른 집합조직 성분과 함께 압연방향에서 45° 방향으로 <110> 섬유축을 갖는 섬유집합조직을 강화 한다.

β_1' 상의 경우에도 모상의 집합조직의 (001)[110] 주 방위 성분과 (010)[101], (100)[001] 부방위 성분 중에서 (011)[100]과 (010)[101] 성분은 강화되나 (100)[001] 성분과 (105)[501] 성분은 약화되며 우선방위 성분은 좀더 다양화하는 경향을 나타낸다.

3.3. 집합조직에 따른 형상기억능의 변화

Fig.8은 다방향 압연한 시편과 일방향 압연한 시편에 대하여 A_r - M_r 구간에 열사이클링처리한 후, 각 열사이클링 주기와 시편의 방향별로 형상기억효과를 초기 시편의 곡률반경(r_{M_i})에 대한 변태 후의 곡률반경(r_{A_i})의 비로서 나타낸 것 이다. 일방향으로 압연한 시편의 경우에는 형상기억능이 시편의 방향에 따라 현저한 차이가 있다. 압연방향에 평행하게 채취한 주방위 {011}<100>인 시편의 경우에 비하여 압연방향에 대하여 45도 위치로 가까이 갈수록, 즉 시편의 편면에 평행한 결정면은 큰 변화가 없으나 길이 방향의 결정방위가 <100>에서 <110>방위에 접근할수록 기억효과가 증가하는 경향이고 <110> 방위 부근인 45° 위치에서 최대인 것으로 나타났다. 다시 압연방향에 대하여 90° 위치로 갈수록

기억능은 감소한다. 여기서 다방향으로 압연한 {011}<uvw> 집합조직의 시편은 형상기억능이 시편의 방향에 따라 큰 차이를 나타내지 않았으므로 대표적으로 한 시편의 결과만 보였으나 형상기억효과는 일방향 압연시편의 0°와 90° 시편의 경우 보다는 높으나 다른 방위 보다는 좋지 못하다.

또한 열사이클링 주기의 증가에 따라 각 방향에서의 r_{M_i}/r_{A_i} 값 즉, 형상기억능의 증감폭이 증가하고 역시 45° 위치에서 최대값을 나타내며 열사이클링처리 전보다도 향상되었다.

4. 고 찰

형상기억 합금의 가장 중요한 성질은 변태시 모상과 변태상 사이의 여러 계면의 운동에 의한 변형 능력이다. 이들 운동은 가열중에 변형 받은 미세조직의 회복을 가능하게 하고 결국 거시적인 형상기억 현상을 나타낸다.

마르텐사이트 변태의 경우 일반적으로 모상의 우선방위는 모상과 변태상 사이의 특정한 결정방위 관계에 따라 변태상에 여러가지 형태로 유전되는 것으로 보고되고 있다¹⁸⁻²⁰. 본 연구에 사용한 Cu-Zn-Al 형상기억 합금의 경우 실험 결과로부터 열처리에 따른 변태과정을 보면, 압연 후 용체화 처리 상태에서 금속에 의하여 불규칙 β 상(bcc) → 규칙 β_1 상(DO₃(Cu₃Al형)) → β_1' 마르텐사이트상(M18R 구조)으로 된다. 여기서 M18R 마르텐사이트상은, DO3형 체심입방정의 모상에서 조밀배열면인 AB 적층순서로 표시되는 (101) β_1 결정면은 변태상 β_1' 상의 조밀배열면인 (001)결정면의 AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'적층에 상응하게 된다. 즉 모상과 변태상 사이에는(010) β_1 //(010) β_1' 과 $[1\bar{0}1]\beta_1//[100]\beta_1'$ 의 방위관계가 있다.²⁰⁻²¹. Fig.6에서 Fig.8까지의 결과를 종합하면, 본 연구의 다결정 시편에서 마르텐사이트-오스테나이트 변태시 결정방위의 변화는 지금까지 보고된 단일 결정에서의 변태상과 모상과의 방위관계와 어느 정도 일치한다.

승온에서 냉각할 때 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 변태는 variant의 형태 변화를 서로 소거하여 변태 후 총 외부 형태의 변화는 거의 없고 다만 결정격자의 형태만 변하게 된다. 이 상태의 시편을 다시 열사이클링 처리하면 As 온도이상에서 모상이 핵생성, 성장, 합체하여 변태 전과 동일한 결정립으로 회복될 것이다. 이러한 반복 역변태 과정

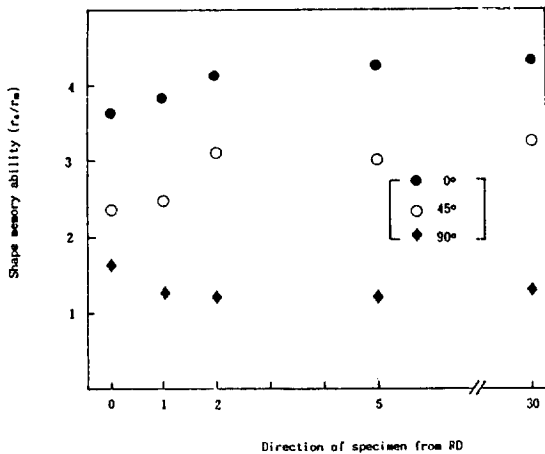


Fig.8. Shape memory ability according to specimen direction and prior thermal cycling.

중에 가장 안정한 방위의 관상 마르텐사이트의 몇몇 집단들이 발달하게 되어 결국 열사이클링에 따라 집합조직의 집적도가 증가하는 것으로 보인다.

일방향으로 압연한 시편에서 압연 방향으로부터 0° , 45° , 90° 방향을 길이 방향으로 채취한 시편의 경우 이들 시편의 길이 방향은, 모상내에 집적도가 가장 높은 (001)[110] 방위의 관점에서 보면 각각 $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ 결정방위의 밀도가 높다. 한편 마르텐사이트 상태에서 변형시킨 시편을 모상으로 역변태할 때, 변태로 인한 변형저동은 결정방위에 대단히 민감하다. 즉, $\langle 110 \rangle$ 방향은 변태변형량이 적고 $\langle 100 \rangle$ 방향에서는 변형량이 크다. 따라서 $\langle 100 \rangle$ 이 주방위인 $RD \pm 45^\circ$ 방향에서 형상기억능이 우수하게 나타난 것으로 생각한다.

5. 결 론

Cu-Zn-Al 형상기억 합금의 열사이클에 따른 집합조직의 변화에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 압연집합조직은 주방위가 모상에서 (001)[110]이며 (112)[110], (111)[112] 등이 부방위이다. 또한 압연 방향에 45° 위치에 $\langle 100 \rangle$ 섬유축을 갖는 $\{hk1\}\langle 100 \rangle$ 섬유 집합조직이 발달한다. 마르텐사이트상의 경우에는 (011)[100]의 주방위와 (010)[101], (100)[001], (105)[501]의 부방위를 갖는다.

2) 열사이클링처리에 따라 집합조직의 집적도가 초기에 변화가 크며, 마르텐사이트 상의 경우에는 (011)[100]과 (010)[101] 성분은 강화되며 (100)[001]과 (105)[501] 성분은 약화한다. 모상의 경우에는 (001)[110], (112)[110], (111)[110] 방위성분이 증가하여 압연방향에서 45° 방향으로 $\langle 110 \rangle$ 섬유축을 갖는 섬유 집합조직을 형성한다.

3) 열사이클 주기의 증가에 따라 형상기억능은 증가하고 시편의 길이방향의 마르텐사이트방위가 $\langle 100 \rangle$ 에서 $\langle 110 \rangle$ 으로 변화할 수록 기억 효과가 증가하고 압연방향과 TD 방향으로 45° 인 경우에 최대이다.

「후 기」

본 연구는 1990년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

6. 참고문헌

1. M. Zhu, J. An and D.Z. Yang : Scr. Metall., 21 (1987) 1645.
2. Y. Zhang and E. Hornbogen : Z. Metallkd. 78 (1987) 777.
3. M. Zhu, D.Z. Yang, K.H. Kuo : Acta Metall. 36 (1988) 1329.
4. D.N. Adnyana : ICOMAT-86, Sendai (1987) 812.
5. Y. Deng and G.S. Ansell : Acta Metall. 38 (1990) 69.
6. T. Tadaki and M. Takamori : ICOMAT-86 Sendai, (1987) 806.
7. K. Adachi, J. Perkins and C.M. Wayman : Acta Metall. 36 (1988) 1343.
8. W.J. Zhu W.Y. Chen and T.Y. Hsu : Acta Metall. 33 (1985) 2075.
9. M. Zhu et al : Acta Metall. 36 (1988) 1329.
10. K. Otsuka, C.M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu, Acta Metall. 24 (1976) 207.
11. G. Guenin : Acta Metall. 35 (1987) 109.
12. 정인상, 박경채, 이성 : 대한금속학회지, 26 (1988) 1013.
13. K. Adachi, J. Perkins and C.M. Wayman, : Acta Metall. 34 (1986) 2471.
14. M.M. Reyhani and P.G. McCormick : Scr. Metall. 21 (1987) 549.
15. X.Qi : Mater. Sci. Eng. 93 (1987) 205.
16. J. Dutkiewicz and J. Morgiel : J. Mater. Sci. 21 (1986) 420.
17. T. Suzuki, R. Kojima, Y. Fujii and A. Nagasawa : Acta Metall. 37 (1989) 163.
18. K. Adachi and J. Perkins : Metall. Trans. 17A (1986) 945.
19. K.N. Melton and Mercier : Scr. Metall. 13 (1979) 73.
20. L.C. Brown : Metall. Trans. 13A (1982) 25.
21. V.K. Kabra, D. Pandey and S. Lele : Acta Metall. 36 (1988) 725.