

CuAlNi 형상기억합금의 시효처리에 따른 상변태 거동

양권승·강조원*

조선대학교 공과대학 재료공학과

*조선대학교 공과대학 금속공학과

Phase Transformation Behavior on Aging Treatment in CuAlNi Shape Memory Alloy

G. S. Yang and J. W. Kang

Dept. of Materials Engineering, Chosun University

*Dept. of Metallurgical Engineering, Chosun University

ABSTRACT

This research was performed to investigate the transformation behavior and shape memory effect of Cu-13.5Al-4.5Ni(wt%) alloy with various aging temperature and time. The results obtained in this study are as follows:

Transformation temperature was very increased when aging temperature is at 250°C. The variation of transformation temperature in first reverse transformation cycle and second was very significant, but there was little difference in case of 2nd and 3rd. Transformation temperature at various aging temperature was increased with increasing of aging temperature and time. Microvickers hardness was increased with increasing of aging temperature and time. It was found that α and γ_2 phase were created by aging of long time at high temperature.

1. 서 론

형상기억합금에서 나타나는 형성기억효과는 마르텐사이트 변태에 기초를 두고 있으며 현재까지 형상기억합금으로서 실용 가능한 합금은 Ni-Ti계, Cu-Zn-Al계, Cu-Al-Ni계 등과 같은 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 비철합금계와 비열탄성 마르텐사이트 변태를

하는 철계(Fe-Cr-Ni, Fe-Mn-Si)로 분류할 수 있다. 이 중에서 Cu-Al-Ni합금은 Ni-Ti합금과 마찬가지로 형상기억효과^{1,2)} 및 초탄성 효과^{3,4,5)}가 우수한 반면 Ni-Ti합금에 비해 제조공정이 쉽고 가격이 저렴한 장점 때문에 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 그러나 Cu-Al-Ni 합금은 조대한 결정립으로 인하여 가공성이 나쁘고 기계적 성질이 불량⁶⁾하며 또한 열싸이클에 대

한 형상기억 특성의 안정성 및 시효 효과 등이 실용화에 대한 문제로서 지적되고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 Morris^{7, 8)}나 Miki 등⁹⁾은 Cu-Al-Ni 합금에 Cr과 B를, 그리고 Dunne 등¹⁰⁾은 Mn, Ti 및 B를 단독 혹은 복합 첨가하여 결정립을 미세화 시킴으로써 기계적 성질과 형상기억효과 등을 개선하였다고 보고하고 있다. 그리고 Jean 등¹¹⁾은 Zr을 분말법에 의해 첨가하였으며 Husain 등¹²⁾은 Cu-Al-Ni 합금을 급냉응고하여 결정립을 미세화시킨 후 파괴거동에 미치는 시효효과 등을 연구하였다. Perkins 등¹³⁾은 이러한 제4원소에 의해 미세화된 합금계는 Ms점을 강하시키고 열사이클링 했을때 기억능이 떨어진다고 보고하고 있다. 그럼에도 불구하고 결정립이 조대하면 기계적 성질이 매우 나쁘기 때문에 결정립을 미세화시킨 합금계가 주로 연구의 대상이 되어왔다. 또한 Agafonov 등¹⁴⁾은 Cu-Al-Ni합금에서 Al조성을 변화시킴으로서 마르텐사이트의 안정화 및 시효 거동 등을 규명하려고 시도하였다. 그러나 현재까지 Cu-Al-Ni 합금에 대해 시효온도 및 2차 역변태에 따른 변태 온도의 변화에 관한 연구는 미흡한 편이다.

따라서 본 연구에서는 Cu-Al-Ni 합금을 여러 온도에서 시효 처리 및 2차 역변태 처리(second reversed transformation cycle)하였을때 나타나는 조직 변화와 변태거동을 조사분석하여 본 합금계의 실용화에 대한 기초자료를 제공하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편제조 및 열처리

본 실험에 사용된 Cu-Al-Ni합금은 고주파 유도 용해로에서 용해하였다. 주조된 ingot는 870°C에서 24시간 동안 유지하여 서냉함으로써 균질화 처리를 한 후 같은 온도에서 두께가 1mm되게 열간 압연하여 판상시편을 만들었으며 이렇게 하여 얻어진 시편의 화학 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Alloy used

Composition (wt%)		
Cu	Al	Ni
82	13.5	4.5

이 판재로부터 DSC를 이용한 변태온도 측정용 시편과 X-선 회절 시험 및 현미경 관찰용 시편을 채취하여 이들 시편을 β 단상구역인 870°C에서 10분간 유지한 후 0°C 얼음물에 냉각하였으며 그 후 50°C, 150°C 및 250°C에서 각각 24시간, 72시간 및 120시간 시효처리 하였다. 시효에 사용한 열욕은 50°C 및 150°C의 silicon oil bath를 사용하였고 250°C 시효에서는 NaNO₂ 40%, NaNO₃ 7%, KNO₃ 53%의 혼합액을 사용하였다.

2. 2. 현미경 관찰 변태온도 측정

광학 현미경을 사용하여 시효 온도 및 시간에 따른 조직 변화를 관찰하였으며 이때 부식액은 H₂O (120ml), HCl(30ml) 및 FeCl₃(10g)의 혼합액을 사용하였다. 변태점은 DSC(Differential Scanning Calorimeter : Mettler DSC 30)를 이용하여 측정하였으며 10°C/min의 냉각 및 가열속도로 0~200°C 온도구간에서 시험하였다.

2. 3. 경도 측정

시효 온도와 시간에 따른 경도변화 값을 알아보기 위하여 Micro Vickers Hardness Tester(Mazuzawa)를 이용하여 경도값을 측정하였으며 1개 시편 당 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

2. 4. X-선 회절 시험

시효 온도와 시간에 따른 마르텐사이트의 안정화와 상변태 및 결정구조 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였으며 이때 시험 조건은 $20^\circ < 2\theta < 75^\circ$ 의 범위에서 Cu $\alpha\alpha$ 특성 X-선을 사용하여 35kv, 15mA의 조건에서 회절상을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 시효 처리에 따른 조직 변화

Photo. 1은 1mm로 열간 가공된 시편을 870°C에서 10분간 유지하여 0°C 얼음물에 급냉한 광학 현미경 조직을 관찰한 것이다. Photo. 1(a)에서 알 수 있는

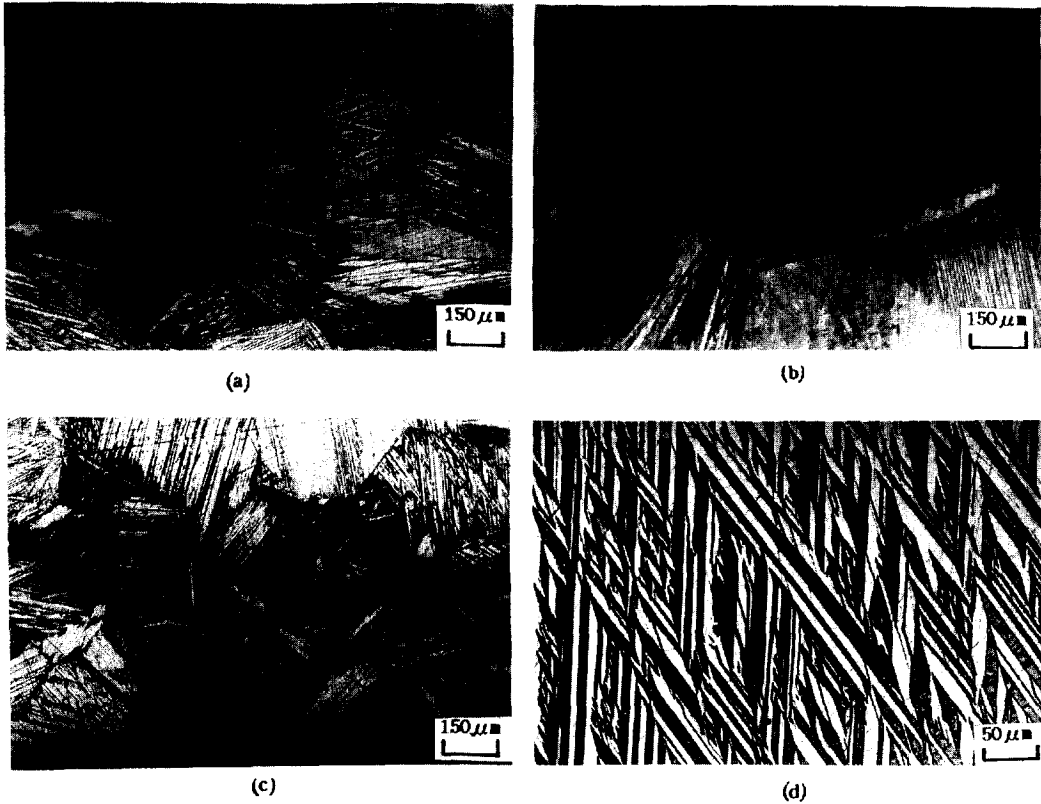


Photo. 1. Optical micrographs of CuAlNi ally (a) ice water quenched at 870°C for 10 min (b)(c) crack after ice water quenched (d) β_1 martensite struture.

바와 같이 본 실험에 사용된 시편의 결정립 크기는 약 0.62mm로 매우 큰 결정립을 보여주고 있다. Photo. 1 (b), (c)는 Cu-Al-Ni 합금에서만 나타나고 있는 파단 사진을 나타내고 있는 것이다. Photo. 1(b)는 시효 온도 250°C에서 24시간, Photo. 1(c)는 250°C에서 120시간 유지한 시편에서 관찰된 crack이다.

이러한 파단은 냉매의 온도가 낮은 경우 시료에서 생기는 열응력 때문인 것으로 알려져 있다. 즉, quenching 온도와 냉매와의 온도차이가 크기 때문에 quenching 시 시료표면과 내부에서의 온도차이가 크고 높은 열응력이 발생함으로써 파단이 일어나며 Al농도가 낮거나 냉매와 M_s 점이 근접하면 파단이 일어나지 않는 것으로 보고¹⁵⁾되고 있다. 그러나 본 합금 중에서는 Al농도가 낮았음에도 극히 일부 파단이 일어난 것으로 보아 이는 본 합금 조성의 M_s 점이 비교적 다른

합금계에 비하여 높기 때문에 0°C 얼음물에 냉각시킴으로서 시료에 높은 열응력이 발생하여 파단이 일어났다고 볼 수 있다. 또한 높은 M_s 점을 갖는 250°C에서의 시효 처리에 의해 결정립이 성장하여야 함에도 불구하고 crack부분에서는 그다지 크게 성장하지 못하고 Photo. 1(c)와 같은 장시간 시효 처리에서는 오히려 crack이 결정립계 역할을 하여 결정립 성장을 억제해 crack주위의 결정립들을 미세화시켰으며 이에 따라 50°C, 150°C에서의 시효 처리보다 250°C에서 시효 처리에서 M_s 점이 급격히 높아지는 이유도 이런 crack이 변태온도에 영향을 준 것으로 사료되며 Photo. 1(b)에서와 같은 결정립 경계를 따라 crack이 전진하다가 시간이 길어짐에 따라 입내로 전진되어 감으로써 결정립이 미세하게 되어진 것으로 보여진다.

따라서 Cu-Al-Ni합금의 합금설계시 이러한 복합적

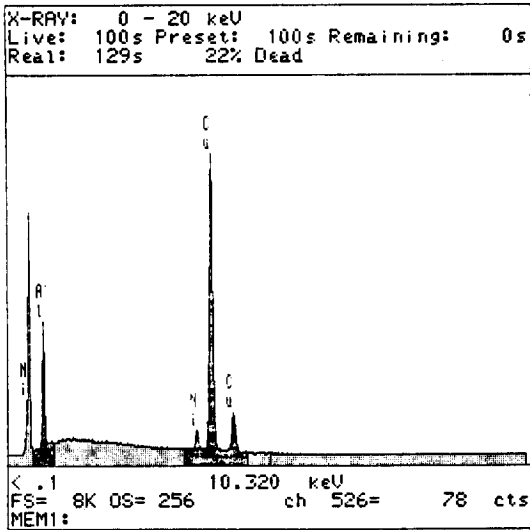


Fig. 1. Energy Dispersive X-ray analysis spectrum for the matrix of CuAlNi alloy

인 점을 고려한다면 미리 변태온도를 예측하여 냉매와 M_s 와의 관계가 고려되어야 할 것으로 생각된다. Photo. 1(d)는 본 합금계에서 많이 나타나고 있는 β 마르텐사이트를 확대하여 나타낸 사진이다.

본 실험에 사용된 합금조성을 SEM에 부착된 EDS로 500배 확대하여 분석한 결과 Fig. 1과 전형적인 Cu-Al-Ni peak를 나타냈다.

Photo. 2, 3, 4는 시효 온도와 시간에 따른 조직의 변화를 조사하기 위하여 870°C 에서 10분간 유지하여 0°C 얼음물에 급냉한 다음 시효 온도 50°C 에서 24시간(Photo. 2(a)), 72시간(Photog. 2(b)), 120시간(Photo. 2(c)), 시효 온도 150°C 에서 24시간(Photo. 3(a)), 72시간(Photo. 3(b)), 120시간(Photo. 3(c)), 시효 온도 250°C 에서 24시간(Photo. 4(a)), 72시간(Photo. 4(b)), 120시간(Photo. 4(c))동안 시효 처리한 시편의 광학현미경 조직을 나타낸 것이다.

사진에서 알 수 있듯이 50°C 에서 시효 처리한 시편과 150°C 에서 시효 처리한 시편은 24시간이 지남에 따라 결정립크기가 약간 증가하는 경향을 나타내고 있으며 다른 상으로의 전이 현상을 보이지 않고 있다. 그러나 250°C 에서 시효 처리한 시편에 대한 Photo. 4는 Photo. 2 및 3과 달리 α 및 γ_2 로 보이는 상들이 시

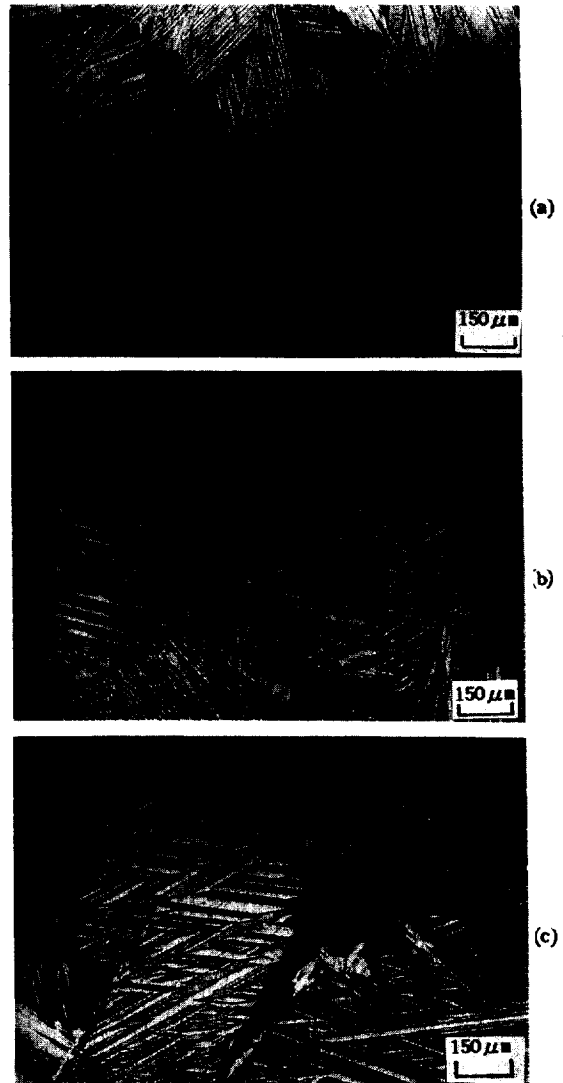


Photo. 2. optical micrographs of CuAlNi alloy (a) aged at 50°C for 24h(b) aged at 50°C for 72h (c) aged at 50°C for 120h

효 시간이 지남에 따라 더욱 증가하고 있다. 이는 본 합금의 M_s 점이 약 200°C 이하라는 점으로 미루어 보아 시효하는 동안 시간이 지남에 따라 상당량 역변태가 일어나 있음을 알 수 있다. 이처럼 시효 온도가 M_s 점보다 높거나, 높은 온도에서 시효시간이 길어짐에 따라 형상기억능이나 기억속도 및 기계적 성질에도 영향을 미칠 것으로 사료된다.

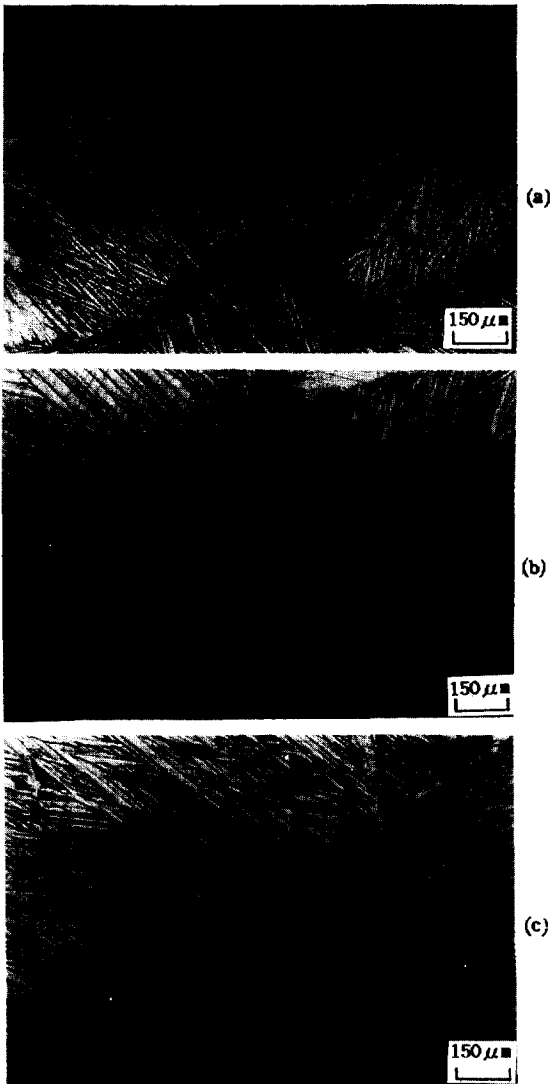


Photo. 3. Optical micrographs of CuAlNi alloy (a) aged at 150°C for 24h (b) aged at 150°C for 72h (c) aged at 150°C for 120h

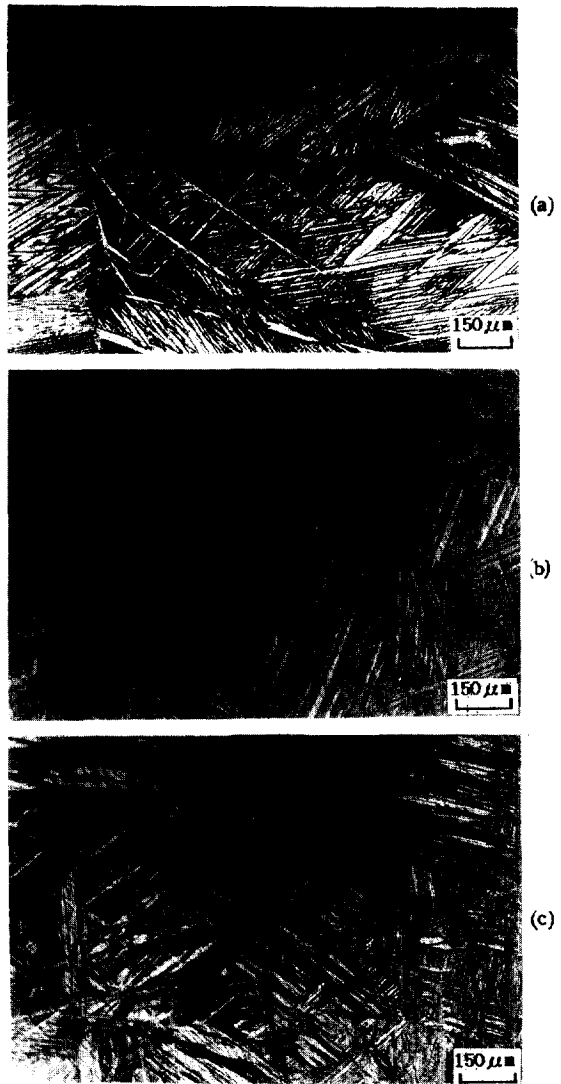


Photo. 4. Optical micrographs of CuAlNi alloy (a) aged at 250°C for 24h (b) aged at 250°C for 72h (c) aged at 250°C for 120h

3. 2. 시효 처리에 따른 변태온도 변화

Fig. 2는 870°C에서 10분간 유지한 후 0°C 얼음물에 급냉시킨 시편의 DSC곡선을 나타낸 것이다. 변태온도(M_s , A_1 , A_s , A_f)는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 발열 및 흡열 peak로부터 구하였다. Fig. 2에서 870-0은 1차 가열 냉각시킨 peak이고 870-1은 시편

을 같은 조건에서 2차 가열 냉각시킨 peak이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 870-0에서의 M_s 점은 약 145°C였으나 2차 가열 냉각한 870-1에서의 M_s 점은 약 160°C로 15°C의 차이를 보였다. M_s 에 영향을 미치는 인자는 대부분 열사이클링에 의한 전위의 생성과 결정립크기 및 공공농도 등을 들 수 있으며 870-0과 870-1에서 이러한 변태점의 변화는 모상의

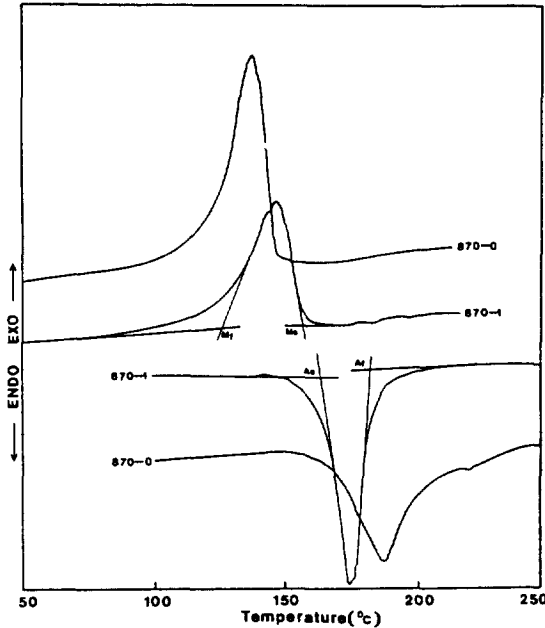


Fig. 2. DSC curves of CuAlNi alloy solution-treated at 870°C for 10min. 870-D curve is for sample after 1cycle heating and cooling. 870-1 curve is for sample after 2cycle heating and cooling

안정화에 의한 것보다는 1차 가열 냉각시 전위의 생성으로 인하여 변태가 지연된 것으로 사료된다. 그러나 3차 가열 냉각 이상에서는 2차 냉각때와 똑같은 변태점을 갖는 peak가 나타났다. 따라서 본 합금계에 대한 합금설계는 이러한 변태특성을 고려해서 2차 가열 냉각에서 나타나는 변태온도를 실용온도로 하여 설계할 필요가 있다고 사료된다.

Fig. 3은 Fig. 2에서와 같은 방법으로 50°C에서 시효처리한 시편의 변태점의 변화를 조사한 결과이다. Fig. 3에서 50-1-0과 50-5-0은 각각 24시간 및 120시간 시효처리한 시편을 1차 가열 냉각한 곡선이며, 50-1-1과 50-5-1은 각각 24시간 및 120시간 시효처리한 시편의 2차 가열한 냉각한 변태곡선이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 24시간 시효 처리한 시편에서는 Fig. 2에서와 마찬가지로 M_s 점의 변화가 생겼으나 120시간 시효처리한 시편에서는 M_s 점의 변화가 거의 없었다.

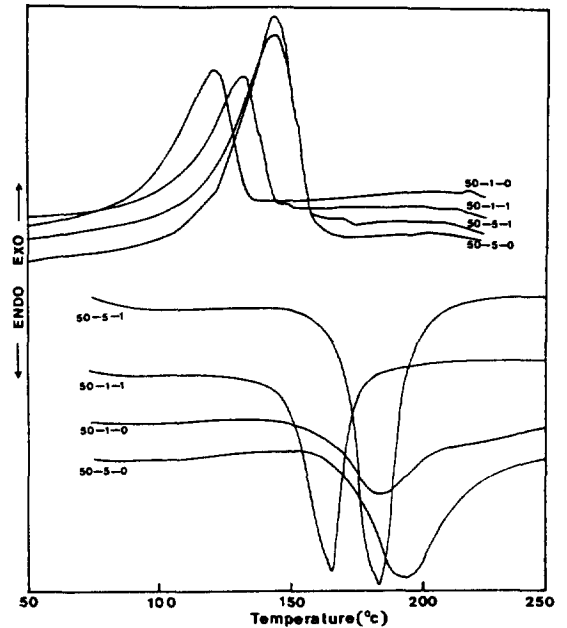


Fig. 3. DSC curve of CuAlNi alloy aged at 50°C. 50-1-0 curve is for sample after 1 cycle heating and cooling for 24h. 50-1-1 curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 24h. 50-5-0 curve is for sample after 1 cycle heating and cooling for 120h. 50-5-1 curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 120h.

Fig. 4, 5 역시 같은 변태곡선의 경향을 나타내고 있다. 그러나 시효시간에 따른 M_s 점은 시간이 길어지면 M_s , A_s 점이 높아지는 경향을 나타냈다.

또한 Fig. 2, 3, 4 및 5에서 변태온도는 전반적으로 250°C 시효처리에서는 50°C, 150°C 시효처리에 비해서 시효시간에 관계없이 매우 상승하는 경향이었으나 그밖의 시효 온도에서는 시효시간이 증가함에 따라 변태온도가 증가하는 경향을 나타냈으며 50°C의 경우 120시간에서, 150°C의 경우 72시간에서 매우 높은 변태온도를 나타냈다. 이러한 변태점의 증가는 시효처리를 하지 않은 Fig. 2와는 다르게 cycle에 의한 전위의 영향뿐만 아니라 시효효과에 따른 결정립변화 즉 시효시간이 길어짐에 따라 결정립이 약간 조대하여지고 이러한 조대한 결정립을 가진 조직에서는 결정립간의 구

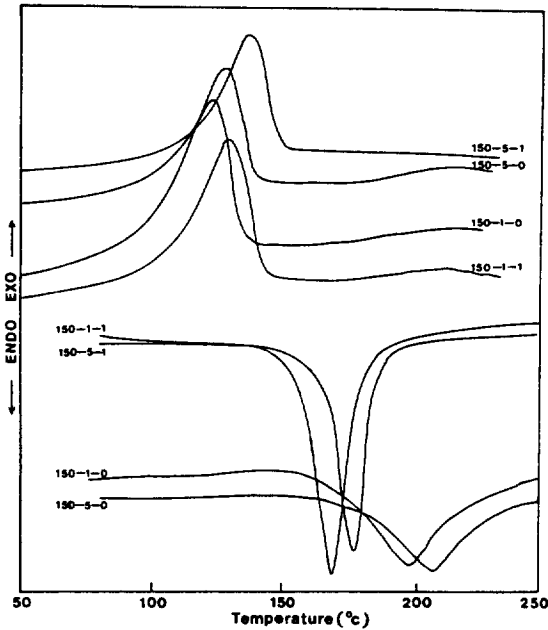


Fig. 4. DSC curves of CuAlNi alloy aged at 150°C. 150-1-0 curve is for sample after 1 cycle heating and cooling for 24h. 250-1- curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 24h. 150-5-0 curve is for sample after 1 cycle heating and cooling for 120h. 150-5-1 curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 120h.

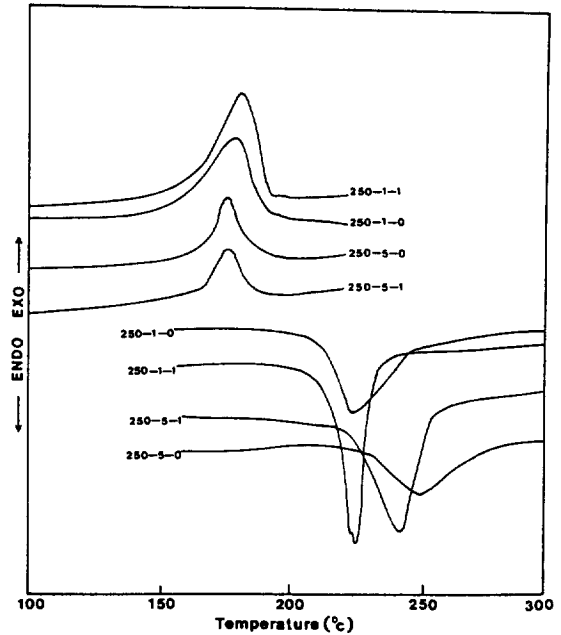


Fig. 5. DSC curves of CuAlNi alloy aged at 250°C. 250-1-0 curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 24h. 250-1-1 curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 120h. 250-5-01 curve is for sample after 2 cycle heating and cooling for 120h.

속작용이 미세한 조직보다 적기때문에 쉽게 변태가 일어나 M_s 점이 상승하고, 공공의 증가로 모상의 안정성을 감소시켜 M_s 점의 상승을 가져오는 영향도 배제할 수 없을 것으로 생각된다. 또한 시효처리하지 않는 시편의 변태점보다 훨씬 높은 250°C에서의 변태점 변화는 거의 일정한 값을 나타냈다.

3. 3. 경도변화

Fig. 6은 870°C에서 10분간 유지한 후 0°C 얼음물에 냉각하여 각각의 시효 온도 및 시간의 변화에 따른 미소경도값을 나타낸 것이다. 50°C와 150°C에서는 큰 차이를 보이지 않았으나 250°C에서의 경도값은 50°C와 150°C에서의 값보다 약 100~120이상의 값으로 급증했다.

또한 시간이 길어질수록 경도값이 상승했는데 50°C 및 150°C에서의 24시간, 72시간에서는 거의 변화가 없으나 120시간과는 상당한 차이를 보이고 있다. 또한 250°C 시효 온도에서는 각각의 시효시간에 따라서 상당한 차이를 보여주고 있다. 이러한 경도값의 상승은 광학현미경 및 X-ray peak에서도 확인 됐듯이 α 및 γ_2 의 생성때문인 것으로 사료된다. M_s 점 이상의 온도에서 마르텐사이트의 안정화는 재료를 급냉할 때 상온에서 존재하는 결함이 고온 시효에 의해 소멸되면서 일어나고 규칙도의 영향은 변형응력이 규칙도의 제곱에 비례하므로 규칙도가 크면 경도가 상승한다. 즉 M_s 이하인 50°C와 150°C에서의 시효처리는 이러한 시효 온도에서 열평형적으로 γ_1' 및 β_1' 이 안정하나 M_s 점 이상인 250°C에서는 α 및 γ_2 가 열평형적으로 안정하기 때문에 γ_1' 및 β_1' 이 α 및 γ_2 로 분해되어 이들의 석

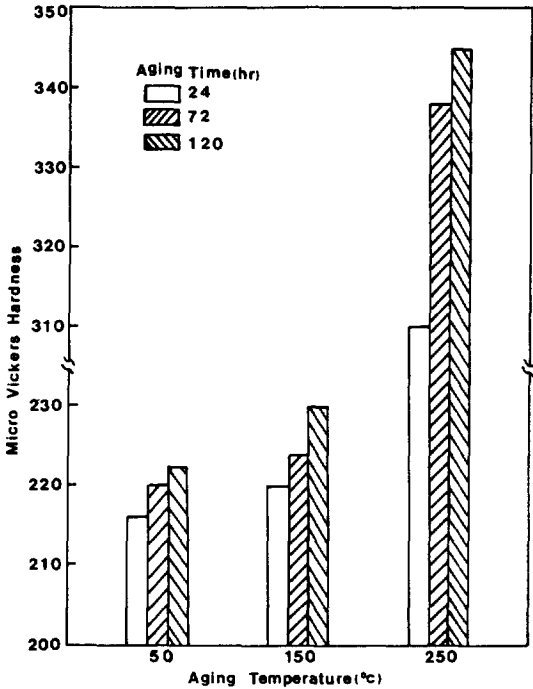


Fig. 6. Variation of micro Vickers hardness with aging temperature.

출이 경도증가의 원인이 되고 상대적으로 γ_1' 및 β_1' 상이 감소되어 경도 값의 변화가 생긴 것으로 사료된다.

3. 4. X-선 회절분석

마르텐사이트의 안정화에 미치는 시효처리의 영향을 조사하기 위하여 50°C, 150°C, 250°C에서 각각 24시간, 72시간 및 120시간 시효처리한 시편에 대해서 X-선 회절분석을 하였다. Fig. 7, 8, 9에 회절분석 결과를 나타냈다.

각각의 peak에서 앞의 숫자는 시효 온도, 뒤의 숫자인 1, 3 및 5는 각각 시효기간으로서 24시간, 72시간 및 120시간을 나타낸 것이다. 50°C와 150°C에서 시효처리한 경우 시효시간에 관계없이 matrix는 γ_1' 마르텐사이트와 β_1' 마르텐사이트로 이루어져 있으며 시효온도가 250°C로 높은 경우 α 및 γ_2 peak로 나타나는 것으로 보아 상당히 높은 변태온도를 갖는 본 합금계에서 Ms점 이상에서 시효처리한 경우 모상시효가 되어 시간이 지남에 따라 점진적으로 α 및 γ_2 상으로

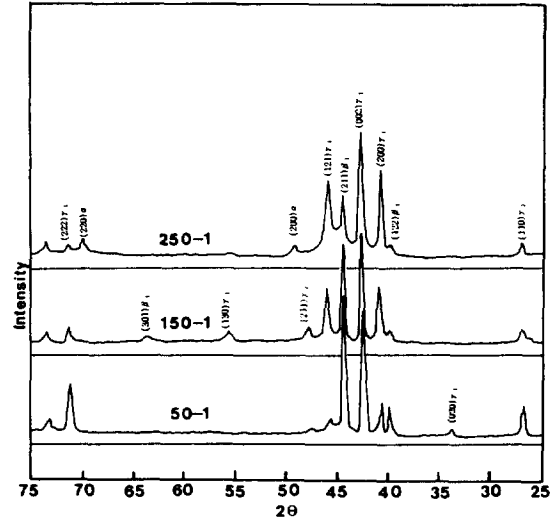


Fig. 7. X-ray diffraction profiles aged at 50°C, 150°C, 250°C for 24h.

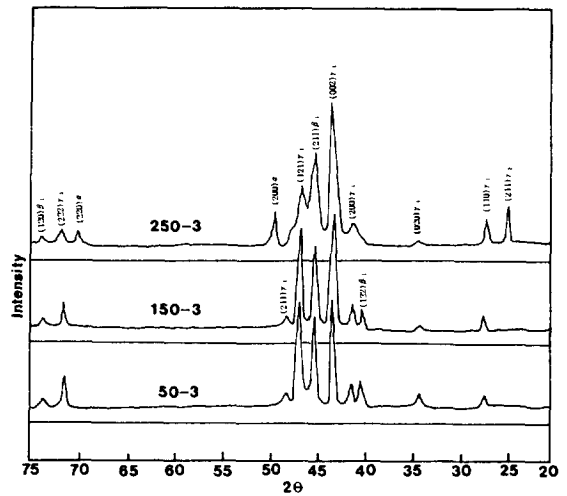


Fig. 8. X-ray diffraction profiles aged at 50°C, 150°C, 250°C for 72h.

변태되어 가는 것을 알 수 있다.

이런 경우 Photo. 4에서 나타난 바와 같이 γ_1' 및 β_1' 마르텐사이트 플레이트가 점차 소멸되어 가는 것으로 보아 반복사이클에 대한 형상 회복력은 떨어지게 되고 변태점 역시 상승되어 형상기억합금으로서의 좋지 못한 결과를 가져올 것으로 생각된다, 또한 DSC곡선에서도 언급됐듯이 1st heating, cooling시 broad한

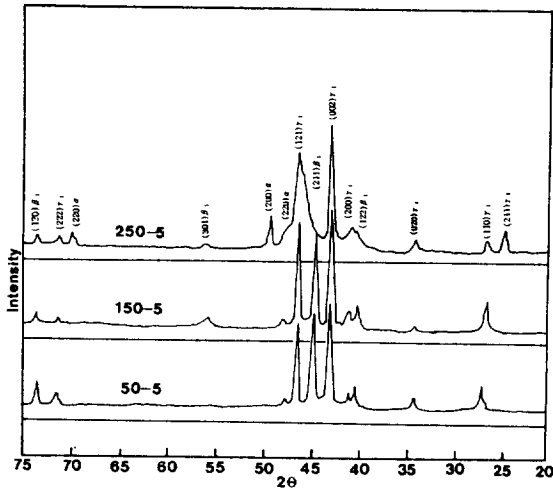


Fig. 9. X-ray diffraction profiles aged at 50°C, 150°C, 250°C for 120h.

peak가 나타나는 것도 여기와 관련이 있을 것으로 생각된다.

또한 각 온도 및 시효시간에 관계없이 Cu계 합금에서 전형적으로 나타나고 있는 하부조직이 적층결함으로 이루어져 있는 (211) β' 마르텐사이트와 하부조직이 쌍정으로 이루어져 있는 (002) γ' 마르텐사이트가 나타난 것으로 보아 본 합금에서는 2개의 마르텐사이트가 함께 나타나 있는 합금으로 볼 수 있다.

4. 결 론

82wt% Cu-13.5wt% Al-4.5wt% Ni을 기본조성으로 하는 형상기억합금에 대한 시효 처리에 따른 상변태거동을 조사분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시효 온도에 미치는 변태온도의 영향은 시효 온도가 250°C에서는 시효 시간에 관계없이 50°C 및 150°C에 비해서 매우 높았다.

2) 1차 가열 냉각과 2차 및 3차 가열 냉각에 대한 변태온도 변화를 고찰한 결과 1차와 2차에서 큰 차이를 보였고 2차와 3차는 거의 차이가 없었다.

3) 각각의 시효 온도에서 시효시간이 증가함에 따라 일반적으로 변태온도는 증가하는 경향이었고 50°C

의 경우 120시간에서 150°C의 경우 72시간에서 매우 높은 변태온도를 나타냈다.

4) 경도값은 시효 온도가 높고 시효시간이 길수록 증가하였다. 이는 높은 온도에서 긴시간 시효할 때 생성된 α 및 γ_2 에 기인된 것으로 사료된다.

5) 각각의 온도에서 긴시간 시효처리하였을 때 결정립크기는 약간씩 증가하는 경향이였다.

참 고 문 헌

- 1) K. Otsuka and K. Shimizu : Scripta Met., 4 (1970) 469
- 2) T. W. Duerig, J. Albrecht and G. H. Gessinger : J. of Metals, 14(Dec. 1982) 35
- 3) K. Otsuka, K. Nakai and K. Shimizu : Scripta Met., 8(1974) 913
- 4) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu : Acta Metall., 24 (1976) 207
- 5) M. A. Morris : Scripta Met., 25(1991) 1409
- 6) S. W. Husain and P. C. Clapp : In Proceedings of International Cryogenic Materials Conference, Japan, 1982 (Butterworths, London, 1982) 146
- 7) M. A. Morris : Scripta Met., 25(1991) 2541
- 8) M. A. Morris and S. Gunter : Scripta Met., 26 (1992) 1663
- 9) M. Miki and Y. Ogino : 日本金屬學會誌, 제51권, 제9호, (1987) 824
- 10) D. P. Dunne, J. Van Humbeeck and L. Delaey : "Proceedings of the MRS international Meeting on advanced Materials", Japan(1988)329
- 11) R. D. Jean, T. Y. Wu and S. S. Leu : Scripta Met., 25(1991) 883
- 12) S. W. Husain, M. Ahmed, F. H. Hashmi and A. Q. Khan : "Proceedings of the MRS international Meeting on advanced Materials", Japan

(1988) 389

Dubois : Scripta Met., 22(1988) 489

13) J. Perkins : Metall Trans., 14A(1983) 33~36

15) 形状記憶合金 : 丹久保熙康編, 産業圖書株式會社,

14) V. Agafonov, P. Naudot, A. Dubertret and B.

東京都(1984) 116