

CuZnAl형상기억합금의 변태온도에 미치는 열사이클 및 기계적성질 변화

양권승 · 박진성 · 강조원*

조선대학교 재료공학과

*조선대학교 금속공학과

The Variation of Thermal Cycle on the Transformation Temperature and Mechanical Properties of CuZnAl Shape Memory Alloy

Gwon-Seung Yang, Jin-Seong Park and Jo-Won Kang*

Dept. of Materials Engineering, Chosun University

*Dept. of Metallurgical Engineering, Chosun University

초 록 소량의 misch metal과 Zr을 함유한 CuZnAl 형상기억 합금의 변태온도에 미치는 열사이클 및 기계적 성질 변화에 대하여 고찰하였다. 합금원소 첨가에 따라 결정립이 매우 미세화 되었으며 용체화 처리후 100~350°C구간에서 경도값 변화를 조사하기 위하여 post-quench aging과 step quench aging처리한 결과 200°C와 250°C에서 최고의 경도값을 나타냈다. M_f 온도이하에서 인장시험한 결과 파단강도와 연신율은 결정립이 미세할수록 증가하는 경향을 보였다. 또한 파단강도는 as-quenching처리한 경우보다 post-quench aging처리한 경우에 보다더 증가하였다. β -상에서의 시효는 M_s 온도를 강하시켰으며 마르텐사이트상에서의 시효는 A_s 온도를 증가시켰다. post-quench aging에 따른 A_s 의 변화는 β 상에서의 회복율에 기여하였으며 변태온도 (A_s-M_s)히스테리시스는 열사이클에 의하여 증가하는 경향을 보였다.

Abstract The effects of transformation temperature and mechanical properties by thermal cycle of CuZnAl shape memory alloy with a small of misch metal and Zr contents were investigated. The addition of misch metal and Zr was very effective for reducing the grain size. After solution treatment, the specimens were post-quench aged or step quenched at 100°C to 350°C for variation of Rockwell hardness value. It was found that the Rockwell hardness value was very increased at 200°C and 250°C. The fracture strength and ductility have been significantly increased with the increase of misch metal content when tensile tested below M_f temperature. Also, the fracture strength has been more increased in the case of post quench aging treatment than that of the as-quenching treatment. Aging of the β -phase decreases the M_s temperature, but that of the martensite phase increases the A_s temperature. The change in A_s temperature with post-quench aging can be attributed to recovery of order in the β -phase. The hysteresis of transformation temperature (A_s-M_s) has an increasing tendency by thermal cycles.

1. 서 론

일반적으로 Cu-Zn-Al합금은 사용중 조성에 따른 변태온도의 변화가 심하고 탄성이방성이 크기 때문¹⁾에 반복변형에 의한 피로수명^{2~5)}이 짧고, 시효에 의한 마르텐사이트의 안정화^{6~9)}와, 결정립조대화에 의한 파단강도, 피로강도 및 연신율 등과 같은 기계적 성질에 대한 문

제점이 지적되고 있다.

이와 같은 문제점들 중에서 실용적으로 가 능하기 위해서는 우선 해결되어야 할 점이 기계적 성질의 개선 및 반복사용에 의한 입계 파괴이다. 입계파괴에 대한 방지책으로서 우선방위에 의한 집합조직의 제어¹⁾ 및 결정립 미세화에 의한 방법¹⁰⁾등이 제시되고 있으며, 특히 결정립의 미세화는 입계파괴의 방지

대단히 효과적인 것으로 알려져 왔다.

결정립 미세화 방법중의 하나가 합금원소 첨가법인데 이것은 기지금속에 대한 고용률이 작은 합금원소를 첨가시키면 합금의 기지원소와 결합하여 β상 중에 미세한 화합물을 형성하기 때문에 응고시 β상의 핵생성 장소가 증가되어 결정립을 미세화시킨다.

지금까지 합금원소 첨가에 의한 결정립미세화는 Cu-Zn-Al합금에 V, Nb, B, Cr, Ti, Zr등을 단독 혹은 복합첨가¹¹⁾하여 결정립을 미세화시키는데 상당한 효과를 보았으나 앞서 지적한 기계적인 성질 특히 연성의 감소 및 열사이클과 변형사이클에 의한 피로수명이 짧은 것으로 보고되고 있다.

이러한 연성의 감소, 입계파괴에 의한 짧은 피로수명¹²⁾ 등은 첨가된 합금원소들의 석출물들이 입계에 편석되어 입계자체의 취화가 원인이 되고 있다. 그러나 CuZnAl형상기억합금은 이러한 조건 즉 조성변화, 열처리조건 변화에 따른 변태온도의 변화, 기계적성질변화

및 형상기억능에 상당한 영향을 미치고 각각의 합금마다 그 특성이 약간씩 다르게 나타나고 있기 때문에 어떤 합금에서 나타나는 현상을 모든 합금에 적용시키는 것은 곤란하다.

따라서 본 연구에서는 CuZnAl합금과 이에 고용도가 낮고 결정립 미세화제로 알려져 있는 misch metal을 단독 및 이에 Zr을 복합첨가하여 열사이클에 따른 변태온도의 변화와 기계적 성질변화에 대하여 고찰하고 본 합금계의 실용화에 기초자료를 마련하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 용해 및 열처리

고순도의 Cu, Zn, Al과 소량의 misch metal 및 Zr을 유도 용해로에서 용해하였다. 용해시 Zn의 증발손실을 고려하여 Zn 첨가량의 2wt%를 추가로 장입하고 고온 산화가 잘된 misch metal역시 지정조성이 아닌 용해후의 분석에 의한 조성을 실험 Data로 사용하였으며 실험에 사용된 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Nominal composition used alloys (wt%).

Alloy	Composition (wt%)				
	Cu	Zn	Al	Misch metal	Zr
A	70.5	26	3.5	-	-
B	70.5	26	3.5	0.1	-
C	70.5	26	3.5	0.43	-
D	70.5	26	3.5	0.68	0.6

*Chemical composition of misch metal is 51.90 wt% Ce, 26.09 wt% La, 14.25 wt% Nd, 5.33 wt% Pr, 1.43 wt% Fe and 0.12 wt% Ba.

주조된 주괴는 미세편석과 주조조직이 생성되어 균질하지 못하므로 850°C에서 24시간 동안 균질화처리를 하였다. 균질화처리 후 같은 온도에서 두께가 1mm 되게 열간압연하고 0.5mm까지 냉간압연하였다. 열사이클에 의한 변태온도변화와 합금원소 첨가에 의한 인장성질, 경도변화 및 형상기억능측정용 시편을 적당한 크기로 절단하여 β단상구역인 850°C에서 10분간 유지한 후 0°C 얼음물에 수냉하였다. 인장시편은 ASTM E8-78에 기준하여 제작하였다.

또한 M_s, M_f, A_s 및 A_f 변태점은 2×2×0.5mm(40-50mg)의 크기로 절단한 시편으로 DSC를 이용하여 측정하였으며 이때의 조건은

10°C/min의 냉각 및 가열속도로 -50~200°C 온도구간에서 시험하였다.

2-2. 기계적 시험 및 파면관찰

합금원소 첨가량에 따른 인장성질의 변화를 조사하기 위하여 850°C에서 10분간 유지후 0°C 얼음물에 수냉하여 마르텐사이트상태에서 인장시험을 하였다. 또한 post-quench aging처리가 인장성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용체화처리 후 즉시 M_s점 직상의 온도에서 60분동안 aging처리하여 인장시험을 하였다. 이 때 cross-head speed는 0.4mm/min으로 일정하게 하여 항복강도, 파단강도 및 연신율을 구하였다. 파단면은 SEM을 사용하여 미세화 정도에 따른 파단면의 변화를 관찰하

었다. 또한 결정립의 미세화와 시효온도에 따른 경도의 변화를 조사하기 위하여 각각의 온도에서 시효한 시편에 대해 록크웰경도시험기를 이용하여 경도를 측정(HR_A)하였으며 1개 시편당 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

2-3. 형상기억 효과측정

$40 \times 5 \times 0.5\text{mm}$ 의 판상시편을 M_T 점 이하의 일정한 온도에서 변형시키고 A_T 점 이상 어느 일정한 온도에서 회복율을 측정하였는데 이때 냉매로서는 0°C 얼음물을 사용하였으며 역변태처리하는 150°C 의 염욕을 이용하였다. 염욕은 NaNO_2 (40 wt%), NaNO_3 (7 wt%) 및 KNO_3 (53wt%)을 혼합하여 150°C 로 일정하게 유지시켰다.

먼저 용체화처리한 다음 0°C 얼음물에서 30초동안 유지시켜 마르텐사이트로 변태된 시편을 60° 로 일정하게 구부린 후 150°C 의 염욕에 넣어 회복된 각도를 측정하여 회복율을 계산하였다.

$$\text{형상기억능} = \frac{\theta_i - \theta_f}{\theta_i} \times 100(\%)$$

여기서 θ_i : M_T 이하에서 변형을 주어 구부린 각도($=60^\circ$)

θ_f : 60° 에서 형상이 회복된 각을 뺀 나머지 각도

2-4. X-선 회절실험

X-선 회절시험용 시편은 용체화처리후 시효시간을 1시간으로 일정하게 하고 M_T 이하인 마르텐사이트 상태에서의 시효와 M_S 이상인 200°C 에서 시효시켰으며 결정립미세화와 aging온도에 따른 마르텐사이트의 안정화 및 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절실험을 하였다. 이때 $\text{CuK}\alpha$ 특성 X-선을 사용하였으며 35kV, 15mA의 조건에서 $35^\circ < 2\theta < 75^\circ$ 의 범위에 걸쳐 회절상을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 광학현미경관찰 및 성분분석

Photo 1은 합금원소 첨가에 따른 결정립크기의 변화를 조사하기 위하여 850°C 에서 10

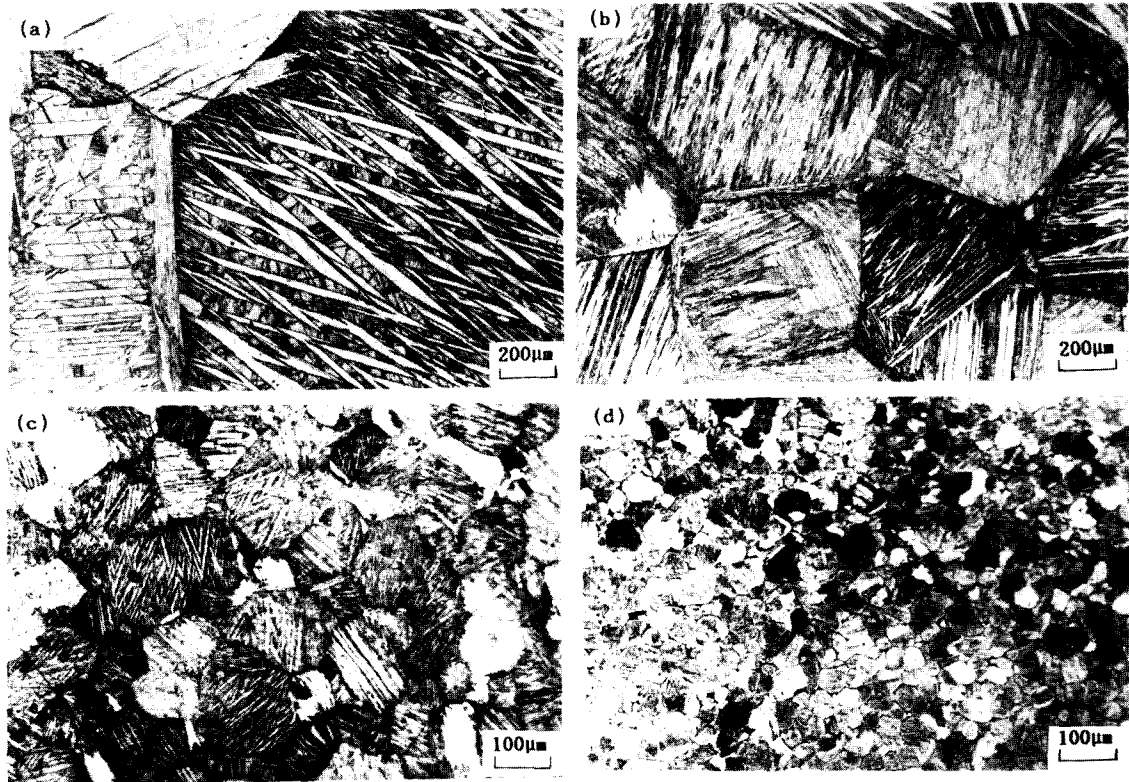


Photo 1. Optical microstructures showing the change of grain size with grain refinement by the addition of misch metal and Zr : alloy A(a), alloy B(b), alloy C(c) and alloy D(d).

분간 유지하여 0°C 얼음물에 급냉한 시편의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 합금 A의 경우 결정립크기는 약 1000 μm 내외의 조대한 결정립을 보여주고 있으나 합금원소 첨가량이 증가함에 따라 미세화 현상을 보여주고 있다. 특히 합금 D의 경우는 결정립크기가 약 30 μm 정도로 미세화 되었다. 이는 misch metal과 Zr화합물로 판단되는 제2상입자들이 결정입계 및 입내에 분산되어 결정립의 성장속도를 상호억제하고 이러한 제2상입자는 기지중에 고용되지 못한 misch metal 및 Zr이 응고시 정출한 것으로서 이들이 핵생성 장소로서 작용하며 β 상의 핵생성을 촉진하므로 결정립이 미세화 되었을 것으로 판단된다.

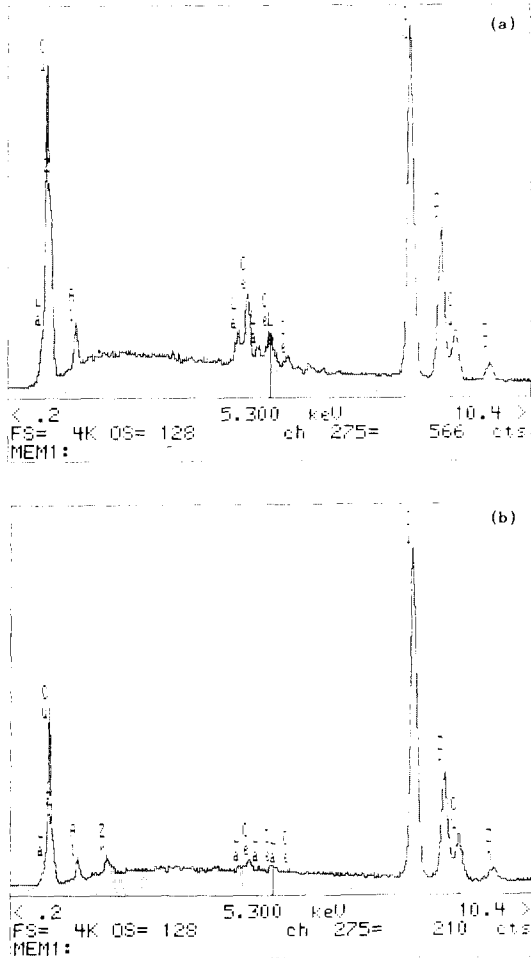


Fig. 1. Energy dispersive X-ray analysis spectrum for the misch metal compound in alloy C (a) and the misch metal and Zr compound in alloy D (b).

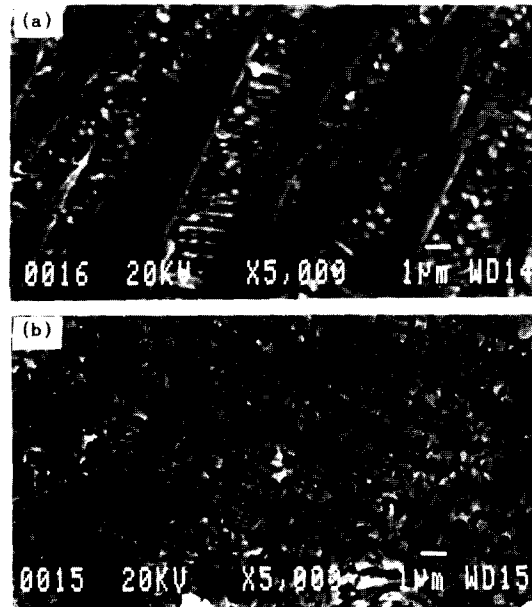


Photo 2. Scanning electron micrographs showing the second phase particles in martensite plate of alloy C (a) and alloy D (b) after quenched at 850°C.

합금 C 및 D의 미소 부위에 대한 제2상입자의 성분분석에 대한 스펙트럼과 기지내의 제2상입자를 주사전자현미경으로 관찰한 마르텐사이트 플레이트내의 미세하게 분산된 화합물입자들을 Fig. 1 및 Photo 2에 나타내었다.

그림 1에서 알 수 있듯이 Ce이나 La과 같은 misch metal의 peak와 Zr peak의 존재를 관찰할 수 있다. 이러한 EDS분석결과 마르텐사이트 플레이트내에 미세하게 분산된 제2상입자는 응고시 기지중에 고용되지 못하고 정출한 합금원소들의 화합물로 추정된다.

3-2. 변태온도에 미치는 열사이클의 영향

형상기억합금은 일반적으로 열과 응력이 걸린 상태에서 반복사용하므로 이에 따른 변태온도의 변화가 일어난다. 이러한 변태온도의 변화는 장치의 작동온도를 변화시키므로 실용상 중요한 문제가 된다. 본 연구에서는 시편을 150°C 염욕과 0°C 얼음물에 반복적으로 가열과 냉각하는 열사이클에 의한 변태온도의 변화를 측정 한 것으로서 Fig. 2는 열사이클을 부여하지 않은 상태의 DSC곡선이고 Fig. 3은 100회 열사이클한 시편의 DSC 곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 2 및 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이

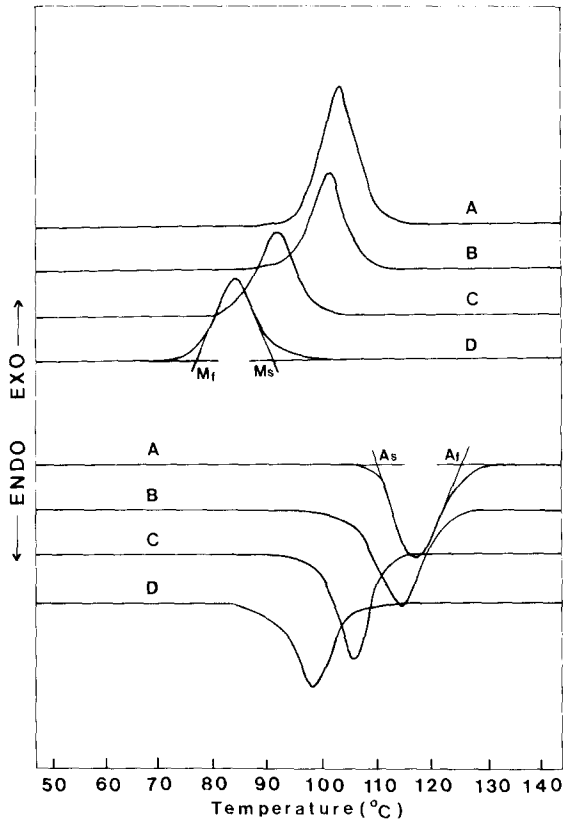


Fig. 2. DSC curves with as-quenched in alloy A, B, C, and D.

100회 열사이클 부과시에 합금의 변태온도는 열사이클을 받지 않는 시편에 비하여 저하하며 특히 이러한 경향은 결정립이 미세하여짐에 따라 더욱 더 큰 폭으로 저하함을 알 수 있다. 또한 변태온도 히스테리시스($A_s - M_s$)는 100회 열사이클에 의하여 증가하는 경향을 보여주고 있으며 결정립이 미세화함에 따라서 그 폭은 크게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 열사이클에 의해 시편의 변태점들이 저하하는 이유는 반복열사이클에 의하여 도입된 전위¹⁴⁾등과 같은 격자결함들 및 결정립의 미세화가 변태를 저지하기 때문이라고 사료된다.

3-3. 기계적 성질 및 파면관찰

인장변형 거동

일반적으로 Cu계 형상기억합금은 Ni-Ti계 합금에 비하여 결정립이 조대화되기 쉽고 탄성이방성이 크기 때문에 변형이 진행될때 입계에 응력이 집중하여 낮은 응력과 낮은 변형량에서도 쉽게 입계파괴가 일어난다. 상온에

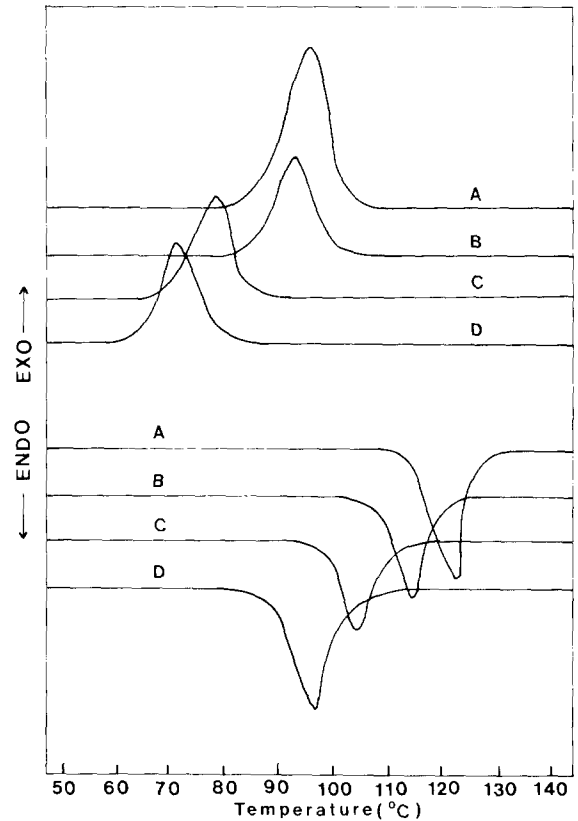


Fig. 3. DSC curves with 100 thermal cycles in alloy A, B, C, and D.

서 마르텐사이트계면의 이동에 의하여 결정의 방위가 변하는 입계에서 변형불일치가 발생하므로 응력집중이 일어난다. 이러한 응력집중 현상은 입계삼중점에서 가장 크므로 이 부분에서 우선적으로 균열이 발생하여 입계를 따라 전파하게 된다. 그러나 결정립이 미세화되면 탄성이방성과 응력집중이 결정립의 구속에 의해 완화되어 균열의 발생이 억제된다. 따라서 결정립을 미세화시키면 균열의 발생과 전파에 필요한 응력이 더 크게 되어 파단강도 및 파단변형률이 증가하게 된다. 본 연구에서는 소량의 misch metal과 Zr을 첨가한 합금시료의 인장변형거동을 비교분석합과 동시에 열처리의 영향도 조사하였다.

Fig. 4는 합금원소의 첨가량을 변화시켰을 때 post-quench aging과 퀘칭만을 한 시편의 응력-변형률곡선을 나타낸 것이다. 합금원소 첨가량이 많아짐에 따라서 즉 결정립의 크기가 감소함에 따라서 파단강도 및 연신율이 증가하고 용이활주영역이 작아짐을 알 수 있다.

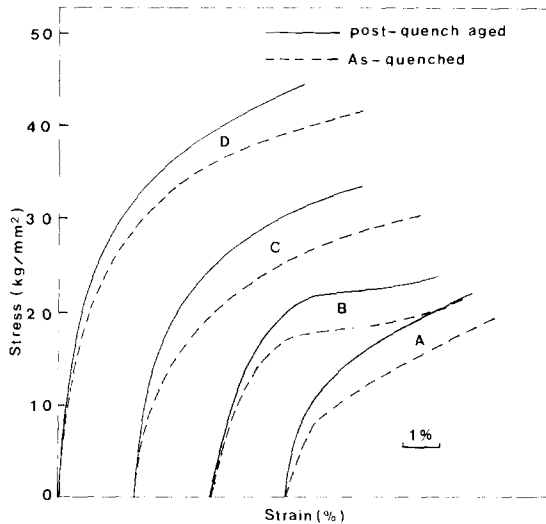


Fig. 4. Stress-Strain curves of alloy A, B, C, and D after post-quench aged and as-quenched state.

Misch metal과 Zr을 복합첨가한 합금 D의 경우는 항복강도와 파단강도가 증가하면서 연신율 또한 증가하는 경향을 나타내고 있다.

퀵칭 상태에서 합금 A의 파단강도 및 연신율은 각각 20.6kg/mm² 및 5.6%이었으나 Misch metal과 Zr을 복합첨가한 합금 D의 파단강도 및 연신율은 40.8kg/mm² 및 8.9%로서 파단강도는 약 2배 정도 증가로 보이며 연신율 또한 약 1.5배 정도의 증가를 나타냈다.

일반적으로 형상기억합금을 마르텐사이트 상태에서 인장할 때, 응력-변형률곡선은 서로 다른 3개의 영역을 갖는 변형거동을 나타낸다. 즉 마르텐사이트의 탄성변형구역, 마르텐사이트플레이트의 이동과 variant의 재배열에 의한 변형구역 및 전위도입으로 인한 슬립 변형구역으로 구분된다^{13,14}. 합금 A는 조대한 결정립을 갖기 때문에 입계파괴가 쉽게 일어나 파단응력이 낮고 파단변형률이 5.6% 정도로서 가장 낮은 값을 나타낸다. 이것은 주로 응력집중이 가장 큰 입계삼중점에서 균열이 발생하여 입계를 따라 전파되어 최종적으로 파단에 이르는 것으로 생각할 수 있다.

합금 B의 경우는 형상기억합금을 마르텐사이트 상태에서 인장변형할 때 나타나는 완전한 전형적인 응력-변형률곡선을 보여주고 있지는 않지만 약간의 3단계 변형거동이 나타나고 있으며 합금 C 및 D의 경우는 거의 관찰

할 수가 없다. 이것은 결정립의 미세화 정도에 따라 입계가 강화되어 마르텐사이트플레이트의 이동과 variant의 재배열에 의한 변형구역이 나타나지 않는 것으로 생각된다.

한편 용체화처리 후 즉시 post-quench aging한 경우는 퀵칭상태의 시편에 비하여 파단강도나 항복강도는 증가하나 연신율은 약간 감소한다. 이러한 현상은 post-quench aging시 급냉에 의한 원자의 재배열이 충분히 이루어져 규칙화가 일어났기 때문이라고 생각된다. 모든 시편에서 결정립의 미세화에 따라 연신율이 증가하는 이유는 미세한 결정립을 가진 합금에서는 탄성이방성과 변형스트레인에 의한 응력집중이 결정립계의 구속에 의해 균열발생을 억제하며 균열이 전파하는 경우에 변형응력이 미세한 입계에 의해 완화될 수 있기 때문이다. 또 항복응력 및 파단응력의 증가는 미세한 화합물의 기지 내의 분포, 결정립의 미세화 및 이에 따른 마르텐사이트플레이트 두께의 감소에 기인하는 것으로 사료된다.

파면관찰

photo 3은 각각의 인장시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 합금원소를 첨가하지 않은 합금 A에서는 입계삼중점에 응력집중현상이 일어나 균열이 발생하고 전파하는 전형적인 facet한 입계파괴의 양상을 보여주고 있으며 첨가량이 증가함에 따라 제2상 및 미세한 개재물 등과 같이 국부적으로 응력집중이 큰 장소에서 핵생성되는 미소 공공의 합체에 의한 dimple형 입내파괴양상을 보여주고 있다. 특히 합금 D의 파단면을 보면 균열발생장소가 반드시 입계는 아니며 제2상 입자나 비금속개재물등이 미세균열을 형성하여 합체되는 전형적인 연성파면을 나타낸다.

입계파괴는 입계편석¹⁵과 탄성이방성에 의한 원인^{16,17}으로 보고되고 있으나 본 합금의 경우 탄성이방성이 크고 photo 2에서 보는 바와 같이 제2상 입자들의 입계편석보다는 입내편석이 우세하기 때문에 입계편석에 의한 것보다 탄성이방성에 의한 것이 더 큰 영향을 미친다고 생각된다. 그러나 모상에서 입계파괴는 탄성이방성으로 설명할 수 있으나 마르텐사이트에서의 파괴는 각 결정립 내에서 variant에 따라 결정방위가 약간씩 다르므로 탄성이방성만으로는 입계파괴의 원인을 설명

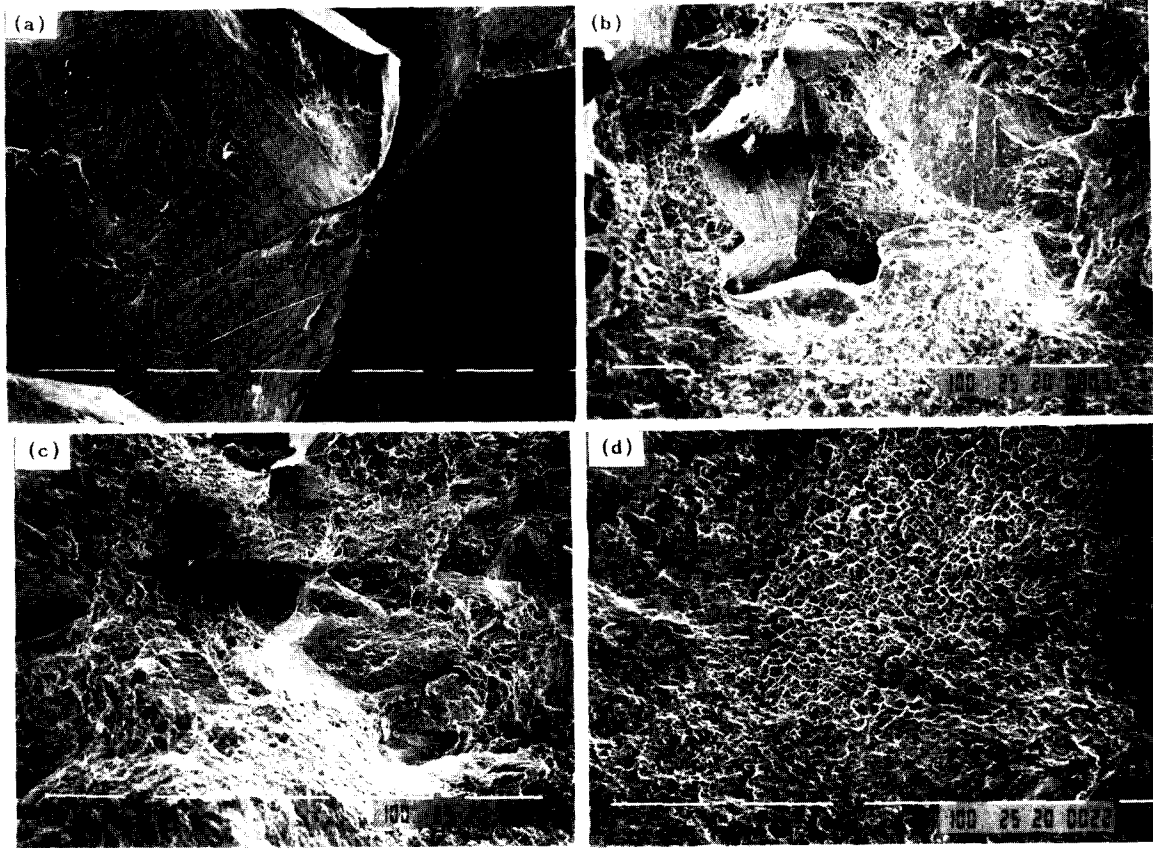


Photo 3. Scanning electron micrographs of tensile fracture surface with misch metal and Zr content : alloy A(a), alloy B(b), alloy C(c) and alloy D(d).

할 수 없다. 즉 결정립 내에서는 마르텐사이트의 계면이동에 의해 변형되지만 입계에서는 이러한 변형을 수용할 수 없기 때문에 입계를 사이에 두고 서로 다른 variant가 작용한다면 입계에 변형 불일치가 일어나서 균열이 발생하는 것으로 생각할 수 있다.

경도변화

Fig. 5는 850°C에서 10분간 유지 후 0°C 얼음물에 수냉하여 상온 및 100~350°C 온도에서 시효한 시편의 경도변화를 나타낸 것이다. 합금원소 첨가량이 증가할수록 경도는 증가하며 시효온도에 따라 0°C 얼음물에 퀘칭한 상태와 150°C의 시효에서 경도의 증가는 크지 않으나 그 이상의 온도에서 시효온도가 상승함에 따라 증가하다가 200°C와 250°C에서 거의 일정하게 최고치를 나타내며 300°C와 350°C에서 경도는 다시 감소하고 있다.

Fig. 6은 850°C에서 10분간 유지시켜 150,

200, 250, 300 및 350°C의 염욕에 퀘칭 후 각각의 시효온도에서 60분 동안 시효처리한 시

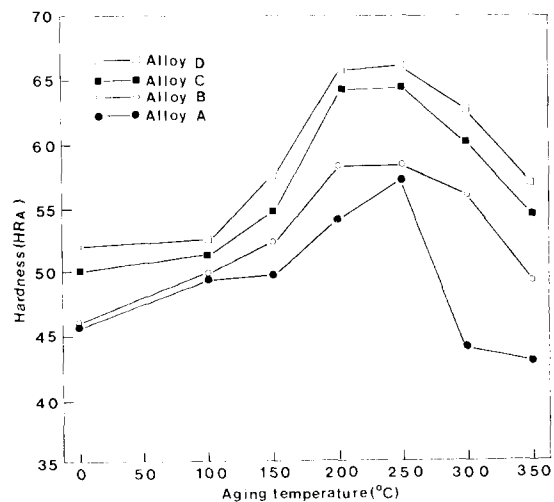


Fig. 5. Variation of hardness of alloy A, B, C, and D aged at 0°C - 350°C after step-quenched.

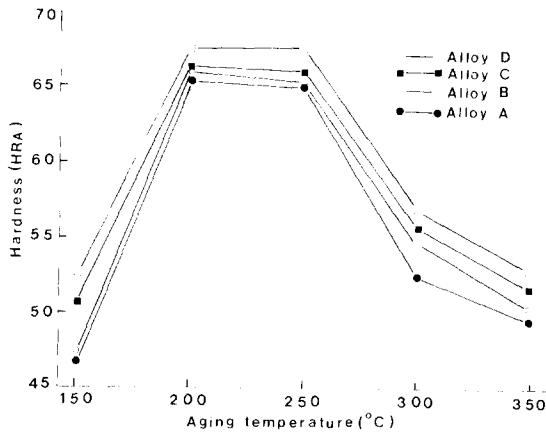


Fig. 6. Variation of hardness of alloy A, B, C, and D aged at 150°C – 350°C after step-quenched.

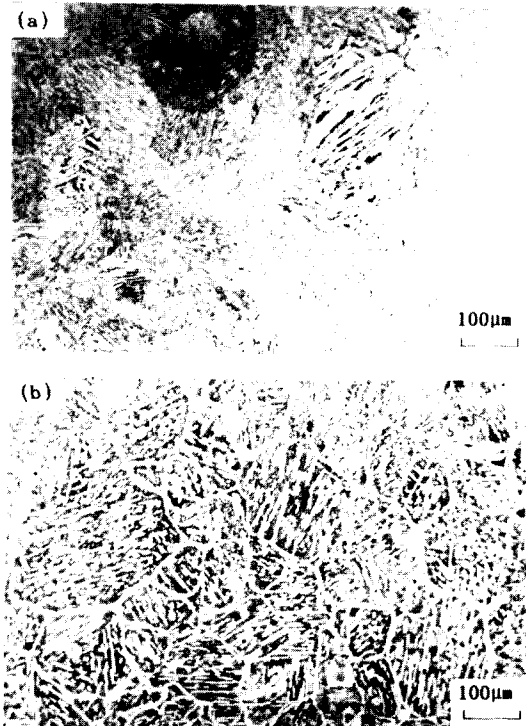


Photo 4. Optical micrographs of alloy C aged at 200°C after as-quenched (a) and after step-quenched (b).

편의 경도변화를 나타낸 것으로서, 마르텐사이트상태에서 시효처리한 경우와 마찬가지로 합금원소의 첨가량이 증가됨에 따라 경도는 증가하여 시효온도 200 및 250°C에서 가장 높은 경도값을 나타낸다. 또한 photo 4는 열처리조건에 상관없이 Fig. 5, Fig. 6에서 나타난 것처럼 경도값이 거의 최고치를 나타내는

시효온도 200°C에서 시효후의 합금 C에 대한 광학현미경사진을 나타낸 것이다. photo. 4의 (a)는 quenching 후 200°C에서 시효했을 때의 사진이고 (b)는 200°C로 setp quenching 한 후 그 온도에서 시효한 시편의 사진이다.

이러한 경도증가의 원인은 CuAlNi합금이나 CuZnAl합금의 상태도¹⁸⁾에서 알 수 있는 것처럼 γ 상의 석출에 기인된 것으로 예측할 수 있지만 본 연구에서 시효온도가 일정온도까지 상승함에 따른 규칙도의 증가와 photo 4 및 X-Ray 회절 peak에서 나타나는 바와 같이 결정립의 미세화에 따른 마르텐사이트의 변태가 어려워 α 상의 존재나 A₂ 온도 이상의 온도에서 시효한 200°C 시효시 나타난 역변태에 의한 β 상의 석출에 기인한다고 생각할 수 있으며 재료를 급냉할 때 상온에서 존재하는 결함이 고온시효에 의해 소멸되어 일어나는 마르텐사이트의 안정화 및 규칙-불규칙변태에 따른 규칙도의 변화가 경도값의 증가에 큰 영향을 미친 것으로 생각된다.

3-4. 기억능에 미치는 열사이클의 영향

Fig. 7은 합금원소 첨가량의 변화 및 100회의 열사이클을 반복했을 때 형상기억능의 변화를 나타낸다. 합금원소 첨가량이 증가함에 따라 형상기억능은 약간 감소하는 경향을 나타내는데 이것은 합금원소 첨가에 의해 결정립이 미세화되어 마르텐사이트프레이트가 미세화되었기 때문이라고 판단된다. 또한 열사이클에 의해서 역시 기억능이 감소하는 경향

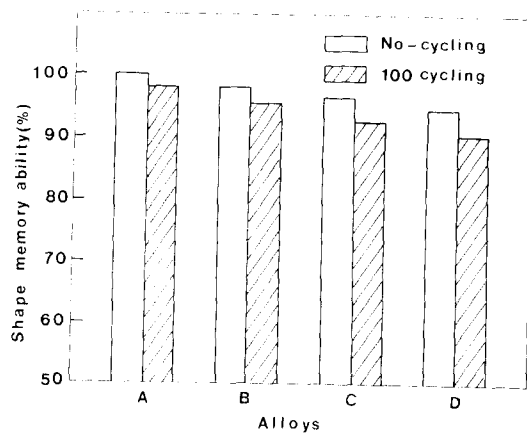


Fig. 7. Variation of shape memory ability of alloy A, B, C, and D with no thermal cycling and 100 thermal cycling after solution treatment at 850°C

을 나타낸다. Weixin 등¹⁹⁾에 의하면 Cu-Zn-Al 합금에서 5~6회의 열사이클시 충분히 높은 형상회복율을 얻을 수 있다고 하였으나 본 실험에서 100회 반복열사이클을 하였을 때 열사이클을 받지 않는 시편에 비하여 기억능이 현저히 감소하는 경향을 보이며 결정립이 미세하여짐에 따라 더욱 감소하는 경향을 나타낸다. 조대한 결정립을 갖는 합금의 경우에는 마르텐사이트 variant의 재배열 응력이 낮아서 저응력에서 쉽게 변형이 일어날 수 있으나, 결정립 크기가 감소하면 결정립의 구속도가 증가하여 마르텐사이트 이동과 variant의 재배열에 의한 마르텐사이트 변형이 어렵게 된다. 열사이클에 의한 형상기억능의 감소는 마르텐사이트의 열적 안정화와 비가역적 결합인 전위의 도입에 의한 소성변형이 일어나서 형상기억능이 감소하는 것으로 사료된다.

3.5. X-선 회절분석

마르텐사이트의 안정화에 미치는 결정립 크기 및 열처리 조건에 따른 기계적 성질의 영향을 조사하기 위하여 각각의 시편을 마르텐사이트상태인 상온과 200°C에서 aging한 시편에 대하여 X선 회절분석을 하였다.

Fig. 8 및 Fig. 9는 결정립의 크기가 각각 다른 A, B, C, D합금으로서 퀘칭한 상태 및 200°C에서 aging한 시편에 대한 X-선 회절 시험의 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7 및 Fig. 8로부터 기지는 마르텐사이트이고 특히 (0 0 18)M 피크가 나타나는 것으로 보아 18R 구조의 마르텐사이트임을 알 수 있다. Wang 등²⁰⁾과 Takezawa 등²¹⁾에 의하면 Cu-Zn-Al계합금에서 전자밀도 $e/a < 1.42$ 이면 9R, $e/a > 1.45$ 이면 18R 적층구조를 갖는 마르텐사이트가 생성되며 특히 18R구조의 마르텐사이트는 DO₃형 β상으로부터 변태하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 Fig. 7 및 Fig. 8에서와 같이 기지가 18R 마르텐사이트인 것으로 미루어 모상은 DO₃형 β상으로 판단된다. 그러나 A₁점 이상인 200°C에서 시효한 경우 Fig. 7에서 나타내고 있는 (12 $\bar{1}$ 4)M peak가 사라지는 대신 (200)β가 나타나는 현상, 즉 마르텐사이트의 일부만이 β상으로 역변태가 일어나고 있는데, 이것은 마르텐사이트의 안정화에 의해 역변태가 어렵기 때문인 것으로 판단된다. M₁점 이하의 시효온도에서 원자의 재배열에 따른 마

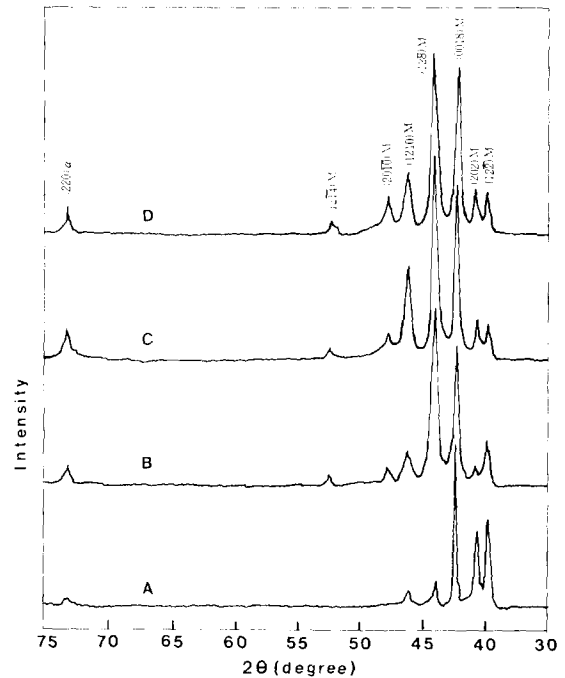


Fig. 8. X-ray diffraction profiles of alloy A, B, C and D as-quenched.

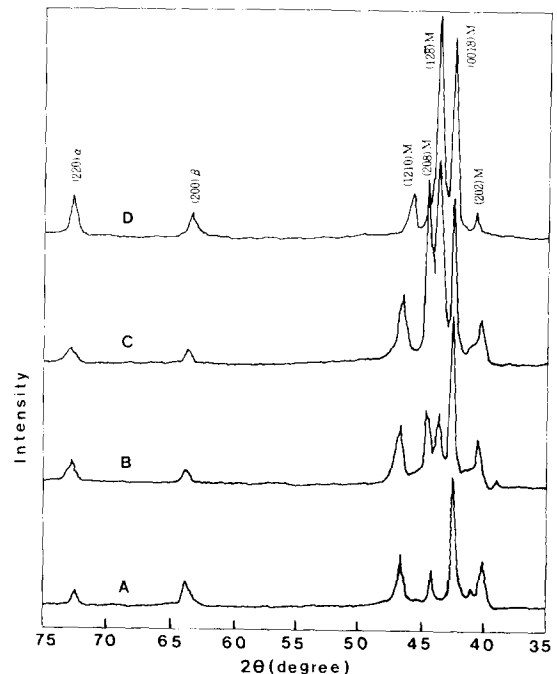


Fig. 9. X-ray diffraction profiles of alloy A, B, C and D aged at 200°C after solution treatment at 850°C.

르텐사이트의 자유에너지는 감소하여 마르텐사이트가 안정화되므로 A_s점 이상의 시효에서도 마르텐사이트의 일부만이 역변태하는 것으로 사료된다. 이것은 DSC실험결과에서도 알 수 있듯이 마르텐사이트로부터 모상으로의 역변태시 A_s점이 상승하는 것과 일치한다. 또한 마르텐사이트의 안정화가 마르텐사이트에서 원자의 재배열에 의한 자유에너지의 감소에 기인한다고 볼 때 결정립이 미세한 경우는 원자의 재배열이 쉽다고 볼 수 있다.

시효온도 200°C에서 마르텐사이트의 일부는 α 또는 β상으로 역변태하나 마르텐사이트 피크의 변화가 거의 없는 것으로 보아 결정립이 조대한 경우보다 모상으로 역변태는 쉽지 않음을 알 수 있으며 이러한 α 및 β상은 경도값에 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

소량의 misch metal과 Zr을 포함한 CuZnAl형상기억합금의 변태온도에 미치는 열사이클 및 기계적 성질변화에 대하여 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. misch metal첨가와 여기에 미량의 Zr을 복합첨가하여 미세한 결정립을 얻었으며 M_s점이하에서 결정립 미세화에 의한 파단강도, 항복강도 및 연신율은 증가하고 파단면은 입계파괴에서 입내파괴 양상으로 변화하였다. post-quench aging한 경우는 quenching상태의 시편에 비하여 파단강도 및 항복강도가 증가하나 연신율은 약간 감소 하였다.
2. 결정립이 미세할수록 경도값은 증가하고 200°C와 250°C에서 시효하였을 때 가장 높은 경도값을 얻었다. 이는 미세화에 따른 마르텐사이트의 변태가 어렵거나 고온 시효시 일부 마르텐사이트가 β상으로의 역변태 및 마르텐사이트 안정화에 기인된 것으로 사료된다.
3. 용체화처리시간 및 마르텐사이트에서 시효시간이 길어짐에 따라 A_s점은 상승하고 용체화처리시간이 동일한 경우에 결정립이 미세할수록 M_s점은 저하한다. 결정립의 미세화나 열사이클에 의하여 변태온도 히스테리시스(A_s-M_s)는 증가하는 경향을 나타냈다.

4. 형상기억능은 결정립의 미세화에 의해 약간 감소하고 100회 열사이클한 시편은 전위등과 같은 격자결함들이 도입되어 변태를 방해하기 때문에 기억능이 더욱 감소했다.

참 고 문 헌

1. S. Miyazaki and T. Kawai : Proc. of Int'l Conf. on Martensitic Transformation '82, C4-813 (1982)
2. J. Perkins and W.F. Muesing : Met. Trans., **14**, **33** (1983)
3. Jian Chun Li and G.S. Ansell : Met. Trans., **14A**, 1293 (1983)
4. K.N. Melton and Mercier : Scripta Met., **13**, **73** (1979)
5. H. Sakamoto, K. Shimizu and K. Otsuka : Trans. JIM, **22**, 579 (1981)
6. N.F. Kennon, D.P. Dunne and L. Middleton : Met. Trans., **13A**, **551** (1982)
7. N. Kuwano and C.M. Wayman : Met. Trans., **15A**, **621** (1984)
8. M. Ahlers : Proc. of Int'l Conf. on Martensitic Transformation '86, 786 (1986)
9. T. Suzuki, R. Kojima, Y. Fujii and A. Nagasawa : Acta Metall., **37**, **163** (1989)
10. L. Delaey and J. Janssen : Scripta Met., **12**, **373** (1978)
11. C.M. Wayman : Invited Paper Presented at AIME Annual Meeting, New York (Feb. 1985)
12. S. Miyazaki, T. Kawai and K. Otsuka : Scripta Met. **16**, 431 (1982)
13. J. Perkins : Shape Memory Alloys, Plenum Press, 1 (1975)
14. H. Pops : Metall. Trans., **1**, **2510** (1970)
15. D. Furk and G. Nunes : Scripta Metall., **17**, **505** (1983)
16. G. Guenin, P.F. Gobin : Scripta Metall., **12**, **351** (1982)
17. G. Guenin : Scripta Metall., **11**, **1071** (1977)
18. 形状記憶合金 : 丹久保熙康編, 産業圖書株式會社, 東京都, 98, (1984)
19. Huang Weixin, Wang Yuzhu, Qiu

- Pingshan, Yu Shuzhi, Wang Xiulan and Sun Fenglian.: Proc. of the 1st Int'l Conf. on the Met. and Mater. Sci. of W, Ti, RE and Sn, China Vol. **2**, **1257** (1988)
20. Wang Mingpu and Cao Mingsheng : Proc. of the Int'l Symposium on Shape Memory Alloys, China, 255 (1986)
21. K. Takezawa and S. Sato : Metall. Trans., **21A**, **1541** (1990)