

## Melt Spinning된 Cu-Al-Ni-X계 형상기억합금 리본의 고온시효

최 영 택

한국기계연구원 재료공정연구부

### Aging of Melt Spun Ribbons in Cu-Based Shape Memory Alloys at High Temperature

Young-Taik Choi

Korea Institute of Machinery and Metals, 66 Sangnam Dong,

Changwon 641-010, Korea

(Received June 22, 1995)

**ABSTRACT** The aging effects on the characteristics of the melt spun Cu based shape memory alloys have been investigated by the microhardness test, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. After aged for specific times, hardness of the ribbons began to increase and shape memory capacity diminished. At the initial stage of aging the austenitic transformation temperatures increased gradually, but at last became nearly constant: That is, the aging deteriorated the thermal stability. The increase in hardness was due to the formation of the  $\gamma_2$  precipitates. The loss in the shape memory capacity was due to the decrement of solute atoms in the matrix by the formation of the  $\gamma_2$  precipitates. In this study, it was confirmed that Mn is an effective element for improving the thermal stability.

#### 1. 서 론

형상기억효과는 열탄성마르텐사이트 변태를 일으키는 합금에서 나타난다. Cu계 형상기억합금에서 모상 및 마르텐사이트상은 불안정한 상으로서, 온도 및 시간 의존성 열적과정에 의해 보다 안정한 상으로 변태해 간다. 따라서 이러한 열적 확산 과정에 의해서도 형상기억효과는 열화된다. 형상기억합금을 실제 사용할 때 형상기억효과가 열화되지 않는 것이 중요하지만 반대로 실제 사용 중 발생하는 특성저하시점에 대한 예측은 동 제품을 사용한 장치의 수명을 예상할 수 있는 것이다. 이와 같이 실제사용에 있어서의 형상기억합금의 수명예측을 위한 간접적인 방법으로 시효에 대한 연구가 많이 소개되고 있다.<sup>1-10)</sup>

한편, Cu계 형상기억합금의 특성증대를 위한 방법으로 결정립 미세화에 대한 연구가 많다. 본 연구는 결정립미세화 방법으로 급냉응고법의 일종인 melt spinning에 의한 급냉응고리본을 원료재로 하여 우

수한 특성을 갖는 Cu계 형상기억합금 소재의 제조를 목적으로 한 연구의 일부로서, 급냉리본 상태에서 열피로수명을 간접적으로 고찰할 수 있는 시효처리에 의해 형상기억효과의 소멸과정 및 특성 변화를 비교분석하여 보다 우수한 열안정 특성을 갖는 합금설계 조건을 제시하고자 하였다.

#### 2. 실험내용

본 실험에 사용된 합금은 CuAlNi계 형상기억합금 6종류의 조성으로, 모상 변태온도가 상온부근에서 생성되도록 합금 설계를 하였다. 이때, 결정립미세화원소와 특성변화원소로 B, Zr 및 Mn 등의 원소를 단독 또는 복합적으로 첨가하였다.

모합금제조는 적정량의 전기동, Al(99.99%), Ni(99.99%), Ni-15B, Cu-20Mn, Cu-30Zr 및 Mn 등의 금속을 graphite 도가니에 장입, 고주파유도용해하여 봉상(12φ×120 mm L)의 주조재를 제조하였다.

상기 봉상 모합금을 적정 크기로 절단, 약 1.2

mm의 orifice를 갖는 석영관에 장입, 유도용해장치와 직경 300 mm의 Cu-Be roll이 내장된 Single-roll Melt Spinner에서 유도 용해 분사하여 폭 2~3 mm, 두께 20~40  $\mu\text{m}$ 의 급냉응고 리본을 제조하였다. 이때, 급냉응고 조건으로는 용해온도 1350 $^{\circ}\text{C}$ , 선속도 50 m/sec, 석영관과 roll간 gap 0.8 mm, 분사압력 0.5 kg/mm $^2$ 로 하였다. 이와 같이 제조된 급냉리본에 대해 형상기억합금에서의 주요특성인 열피로 수명을 간접적으로 고찰해 보기 위해 모상영역의 온도에서 시효처리하였다.

급냉상태 및 시효처리 상태의 리본에 대한 특성 변화분석은 미소경도기, 금속현미경, scanning electron microscope(JEOL; JSM-35CF), transmission electron microscope(JEOL; JEM-2000FXII), X-ray diffractometer(Rigaku; D/MAX-3C) 및 differential scanning calorimeter(Perkin-Elmer; DSC-7) 등의 설비를 이용하여 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

급냉응고리본의 미세조직은 조성에 따라 다소의 차이는 있으나 그림 1과 같이 roll 접촉면으로부터 발달한 전형적인 주상정조직으로 되어 있다. 또한 그림 2에서처럼 CuAlNi계 형상기억합금이 갖는 전형적인 열탄성 마르텐사이트 조직이 관찰되었고, 이 열탄성 마르텐사이트는 SAD pattern 해석결과  $\gamma_1'$  마르텐사이트인 것으로 분석되었다.

급냉된 상태에서의 결정립은 대표적으로 그림 3과 같이 관찰되었고, No. 1 및 No. 4 조성의 경우는 1~3  $\mu\text{m}$ , No. 2는 0.3~0.5  $\mu\text{m}$ , No. 3은 1~2  $\mu\text{m}$ , No. 5

및 6의 경우는 0.5~1  $\mu\text{m}$ 로 전반적으로 0.5~3  $\mu\text{m}$  정도의 결정립을 갖는 것으로 분석되었다. 이와 같은 급냉재의 결정립은 거의 유사한 조성의 주조재의 결정립(Cu-12Al-4Ni-3Mn-0.4B: 96  $\mu\text{m}$ , Cu-12Al-4Ni-3Mn-0.1B: 105  $\mu\text{m}$ , Cu-12Al-4Ni-3Mn-0.04B: 130  $\mu\text{m}$ ,<sup>11)</sup> Cu-13.8Al-3.66Ni-0.56Ti: 150  $\mu\text{m}$ ,<sup>12)</sup> Cu-13.3Al-3.70Ni-0.35Ti: 80  $\mu\text{m}$ <sup>13)</sup>)과 비교하면 2 order 정도 미세화된 것으로 관찰되었다.

또한 급냉응고리본의 화학조성과 DSC에 의한 변태점 분석결과는 표 1과 같고, 모상변태는 대체적으로 상온 부근의 온도에서 생성되는 것으로 분석

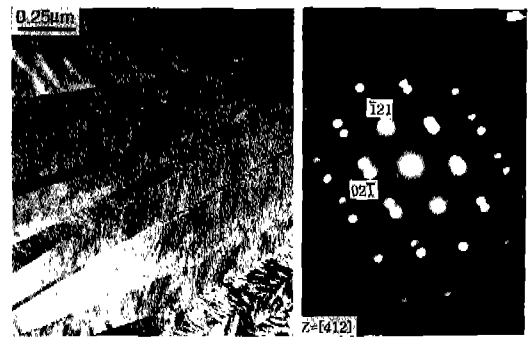


Fig. 2. TEM micrographs and SAD pattern of the thermoelastic martensite in the melt spun ribbon (alloy No. 1).



Fig. 3. TEM micrographs showing the grain size of the melt spun ribbon (alloy No. 1).



Fig. 1. SEM micrographs in the cross section of the melt spun ribbon (alloy No. 1).

Table 1. Chemical compositions and transformation temperatures of the melt spun ribbons

Alloy No.	Chemical compositions, wt%						Transformation temperature, C			
	Cu	Al	Ni	Zr	B	Mn	As	Af	Ms	Mf
Alloy 1	82.5	13.3	4.03	—	—	—	76.8	107.6	78.2	43.8
Alloy 2	82.1	13.2	3.89	0.37	—	—	6.8	36.3	6.0	-23.4
Alloy 3	82.2	13.1	3.84	—	0.49	—	49.3	76.2	42.5	-8.9
Alloy 4	81.8	13.0	3.92	—	—	0.87	32.5	44.6	17.4	-1.4
Alloy 5	82.7	12.2	3.88	—	0.15	0.39	140.6	159.7	142.7	
Alloy 6	82.0	12.5	3.90	0.30	—	1.01	71.6	95	72.2	

되었다.

변태온도의 변화를 합금조성면에서 No. 1 조성을 기준으로 비교해 보면 No. 3의 경우 다소 높은 것은 Boron의 과량첨가에 따른 borides(Al boride)의 생성<sup>14)</sup>에 의한 기지의 용질원자(Al) 농도의 감소에 의한 것으로 해석되고, No. 4의 경우에는 변태온도를 저하시키는 합금원소인 Mn 첨가의 영향에 의한 것이다. No. 5, 6의 경우에는 Al 농도의 감소에 따른 변태온도의 상승을 보상하기 위해 첨가된 Mn 등의 합금원소첨가에 의한 요인이 복합적으로 작용한 것으로 해석된다.

전반적으로 급냉리본은 주조재에 비해 변태온도가 낮게 분석되고 있다. 이와 같이 급냉응고 리본에서의 변태온도의 강하 원인으로 (1) 급냉에 의한  $\beta$  상내 용질(Al) 농도의 증가 (2) 급냉에 의한 규척도의 저하<sup>2,3,9,15,16)</sup> (3) 미세석출물 및 결정립미세화에 의한 상변태 지연 및 구속<sup>17,18)</sup> 등과 같은 요인으로 해석되고 있으나, J. H. Zhu 등<sup>9)</sup>이 Cu-11.9Al-5Ni-2Mn-1Ti 조성의 급냉재 (a), 주조재 (b) 및 급냉재의 고용화처리(900°C 가열 및 KOH quenched)(c) 등의 시편에서 변태온도를 비교분석한 결과를 인용하면 (a) 및 (c) 경우의 결정립이 (b) 경우보다 미세하지만 (c) 경우의 변태온도가 (b) 경우보다 높게 분석된 결과로 볼 때 변태온도 강하에는 결정립미세화의 영향이 크지 않은 것으로 해석할 수 있다. 이러한 점으로 볼 때 급냉상태에서의 변태온도 강하에는 전술한 (1)과 (2)의 영향이 보다 크게 작용하는 것으로 볼 수 있다.

### 3.1. 급냉응고 리본의 시효에 의한 특성변화

Cu계 형상기억합금에 있어 형상기억특성의 변화는 열사이클에 포함된 반복변형에 의한 영향 외에

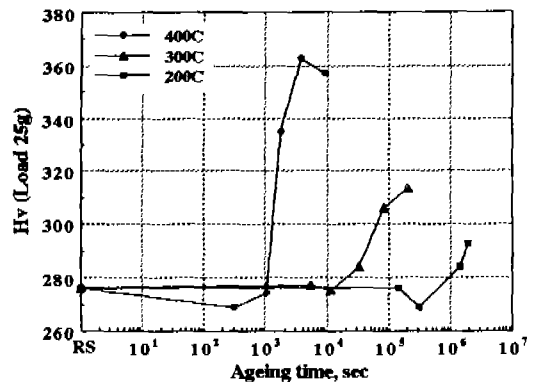


Fig. 4. Variations of the microhardness with aging time at each temperature in the melt spun ribbon (alloy No. 1).

사용온도에서의 시효에 의해서도 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 시효는 형상기억합금에 있어서의 특성의 안정화 및 형상기억합금의 사용온도의 결정 등과 같은 점에서 실용상 중요한 인자이다. 이에 따라 본 실험에서는 보다 우수한 열안정 특성을 갖는 합금설계조건을 제시하기 위해 모상영역의 온도에서 시효를 하여 조성별 리본의 특성변화를 비교분석하였다.

시효에 따른 조성별 리본의 경도특성을 비교해 보면 No. 1 조성의 경우 그림 4와 같이 시효온도 400°C에서는 약 103초 후, 300°C에서는 약 105초 후, 200°C에서는 약 106초 후에 경도 증가 현상이 나타나고 있다. 이때, 시효에 의한 경도의 증가는 시효온도가 높을수록 보다 조기에 나타나는 것으로 관찰되었다.

이에 따라 타조성의 리본에 대해서도 경도 변화가 보다 조기에 발생하는 400°C에서 시효를 하여 경도 특성의 변화를 비교분석하였다. 그 결과는 그림 5와

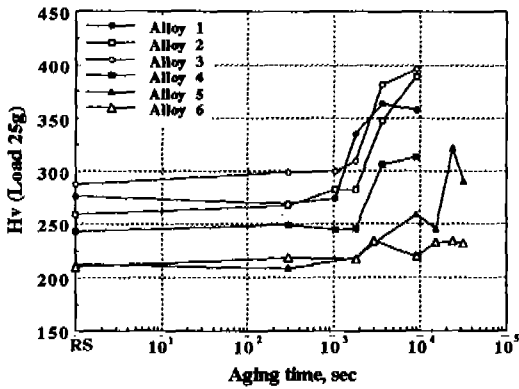


Fig. 5. Variations of the microhardness with aging time at 400°C in the melt spun ribbons.

같다. 이때 Boron을 과량 첨가한 No. 3 조성의 경우 경도가 전반적으로 높은 것은 borides 화합물의 생성<sup>14)</sup>에 의한 것으로 사료된다.

한편 CuAlNi 합금조성에 제 4원소를 단독으로 첨가한 조성 중 Mn 첨가조성에서 다소 늦게 경도증가현상이 나타나고 있고, 복합첨가조성의 경우에는 더욱 늦게 경도증가현상이 나타났다. 특히 No. 6 합금조성에서 가장 늦게 경도증가현상이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

여기서 No. 4 조성이 No. 5 조성의 경우보다 Mn량이 다소 많은데도 경도증가현상이 보다 조기에 생성된 점에 대해서는 다음과 같이 고찰된다. 즉, K. Sugimoto<sup>12)</sup>는 CuAlNi 형상기억합금의 특성 증대를 위해서는 취성이 강한 2상의 생성을 최대한 억제하는 것이 유용한 것으로 설명하며, 이를 위해서는 CuAlNi계 조성에 있어 Al의 양을 공식조성에 상응하는 11.9%로 감소시키고, Al량의 감소에 따른 변태온도

의 상승을 낮추기 위해 Mn과 같은 원소를 첨가하는 것이 효과적이라고 설명하고 있다. 또한 M. A. Morris<sup>11)</sup>는  $\gamma_2$  상의 생성을 억제하기 위해서는 합금설계시  $\beta$ 상 영역을 확대시킬 수 있도록 하기 위해  $e/a$ (가전자수/원자수)비를 낮추는 것이 필요한 것으로 해석하며, 이를 위한 효과적인 원소가 Mn과 같은 원소라고 설명하고 있다. 이점에 대해 I. Hurtado 등<sup>8)</sup>은 공식조성에서의  $e/a$  비가 약 1.48인 값으로 합금설계를 하는 것이 보다 우수한 열안정특성을 나타내며 평형상으로서의 변태억제에 보다 효과적인 것으로 설명하고 있다. 이와 같은 점으로 볼 때 본 실험상의 No. 4 조성의 경우는 No. 5 조성의 경우에 비해 Al량이 상대적으로 다소 많기 때문에  $\gamma_2$  상이 보다 빨리 생성된 것으로 사료된다.

또한 형상기억효과의 특성변화를 분석하기 위해 400°C에서 시효한 조성별 리본을 180°로 변형시킨 후 가열하는 방법에 의해 형상기억능의 생성 소멸 여부를 정량적으로 분석한 결과 표 2와 같이, B, Zr을 단독으로 첨가한 경우에는 보다 조기에 형상기억효과가 소멸되었고, 기본조성, Mn 첨가조성, 복합첨가 조성의 순서로 형상기억효과가 보다 오랫동안 지속되었다. 이와 같은 형상기억효과의 소멸현상은 경도가 증가하기 시작하는 시점, 즉 평형상이 생성되기 시작하는 시점보다는 다소 늦은 시효 시점에서 나타나고 있는 것을 알 수 있다.

이상과 같이 시효에 의한 경도 증가현상과 형상기억효과의 생성소멸 현상의 원인을 분석해 보기 위해 조건별 리본의 상구조와 미세조직의 변화를 관찰하였다.

먼저 시효시간별로 XRD에 의한 상구조 변화를 보면 그림 6과 같이 No. 1 조성의 경우 급냉된 상

Table 2. Changes in the shape memory capacity with aging time in the melt spun ribbons

Alloy No.	Ageing times(sec) at 400°C						
	RS	$3.0 \times 10^2$	$1.8 \times 10^3$	$3.6 \times 10^3$	$9.0 \times 10^3$	$1.89 \times 10^4$	$3.15 \times 10^4$
Alloy 1	○	○	○	×	×		
Alloy 2	○	○	△	×	×		
Alloy 3	○	○	△	×	×		
Alloy 4	○	○	○	○	×		
Alloy 5	○	○	○	○	○	○	×
Alloy 6	○	○	○	○	○	○	○

○: generation of shape memory capacity, △: transition stage, ×: fracture when bending.

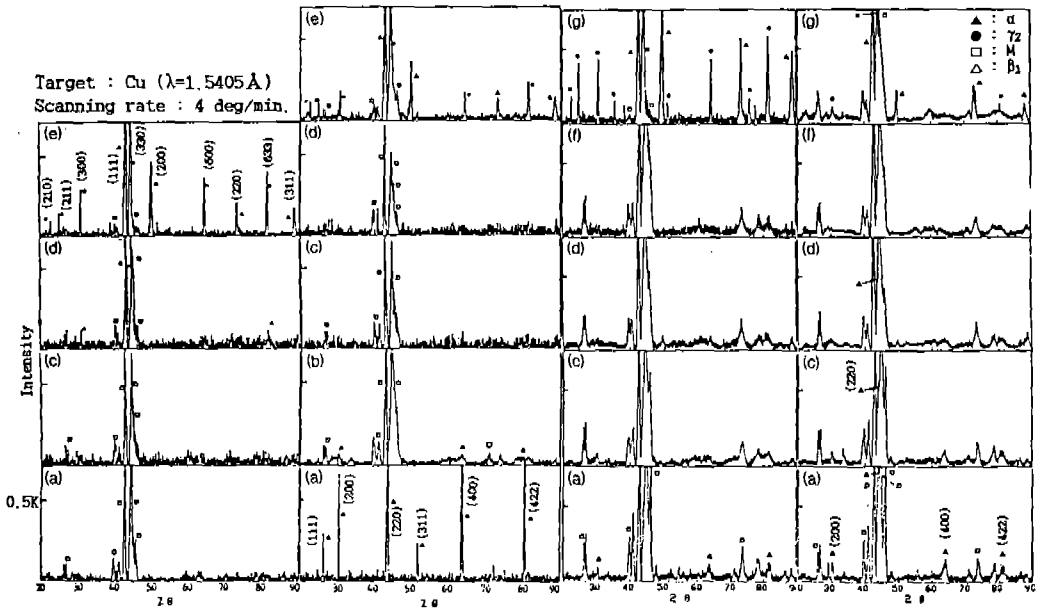


Fig. 6. Changes in the XRD patterns with aging time at 400°C in the melt spun ribbons (from left: alloy No. 1, alloy No. 4, alloy No. 5, alloy No. 6). (a) as melt spun, (b) after aged for 300 sec, (c) after aged for 1800 sec, (d) after aged for 3600 sec, (e) after aged for 9000 sec, (f) after aged for 18900 sec, (g) after aged for 31500 sec.

태에서는 마르텐사이트상이지만 1800초 시효 후에 평형상인  $\gamma_2$  상의 생성이 관찰되었다. No. 2, 3 조성의 경우는 No. 4 조성의 변화와 같이 급냉 상태에서는 대부분 모상이나 시효초기에는 마르텐사이트상으로 변태되는 것으로 분석되었다. 이러한 현상은 급냉에 의한 규칙화가 불완전한 모상상태에서 시효시 원자의 확산에 의한 원자의 재배열에 따른 규칙도의 증가에 의해 상구조가 마르텐사이트로 변환된 것으로 해석<sup>11)</sup>하고 있다. 시효시간이 더욱 증가하면 평형상인  $\alpha$ 와  $\gamma_2$  상으로 변태되는 것으로 관찰되고 있다. 한편, 복합첨가조성인 No. 5 및 6 조성의 경우에는 전술한 모든 조성의 합금에 비해 장시간 시효한 후에 평형상 피크가 나타나는 것으로 관찰되고 있다. 이와 같은 시효에 의한 상구조의 변화시점은 전술한 바와 같이 시효에 의한 경도증가현상의 변화 시점과 거의 일치하는 것으로 분석된다.

상구조변화에 따른 미세조직변화를 TEM으로 관찰한 결과 No. 1 조성의 경우 경도증가현상이 생성되기 시작하는 1800초 시효 후에는 정방형의  $\gamma_2$  상의

석출이 관찰되었고(그림 7(b)), 시효시간이 더욱 길어지면 초기에 석출한 정방형의  $\gamma_2$  상이 성장하여 그림 7(c)에서처럼 불규칙 형태의 보다 조대한  $\gamma_2$  상과  $\alpha$  상으로 변태되었다. 또한 No. 5 조성에서도 시효말기의 조건에서는 No. 1 조성처럼 조대한  $\gamma_2$  상과  $\alpha$  상 등의 평형상으로의 변태가 많이 진행된 것으로 관찰되지만(그림 7(e)), No. 6 조성의 경우에는 조대한  $\gamma_2$  상은 관찰되지 않고, 마르텐사이트상과 시효에 의해 변태된 미세한  $\gamma_2$  상 및  $\alpha$  상으로 형성되어 있다. 이처럼 No. 6 조성의 경우 평형상으로의 변태가 가장 억제된 상태 즉, 열안정성이 가장 우수한 것으로 판단된다.

이상과 같은 결과를 종합해 보면 400°C에서의 시효에 의한 경도증가의 원인은 평형상인  $\gamma_2$  상의 석출에 의한 것임을 알 수 있고, 형상기억효과 소멸 원인은 평형상인  $\gamma_2$  상과  $\alpha$  상의 석출 생성<sup>3)</sup>에 의한 것이며, 이에 따라 기지가 마르텐사이트 변태를 일으킬 수 없는 조성으로 변화했기 때문<sup>18)</sup>인 것으로 고찰된다. 또한 전반적으로 복합 첨가조성에서 전술한 바와 같이 우수한 열안정 특성을 보이는 것은 Mn

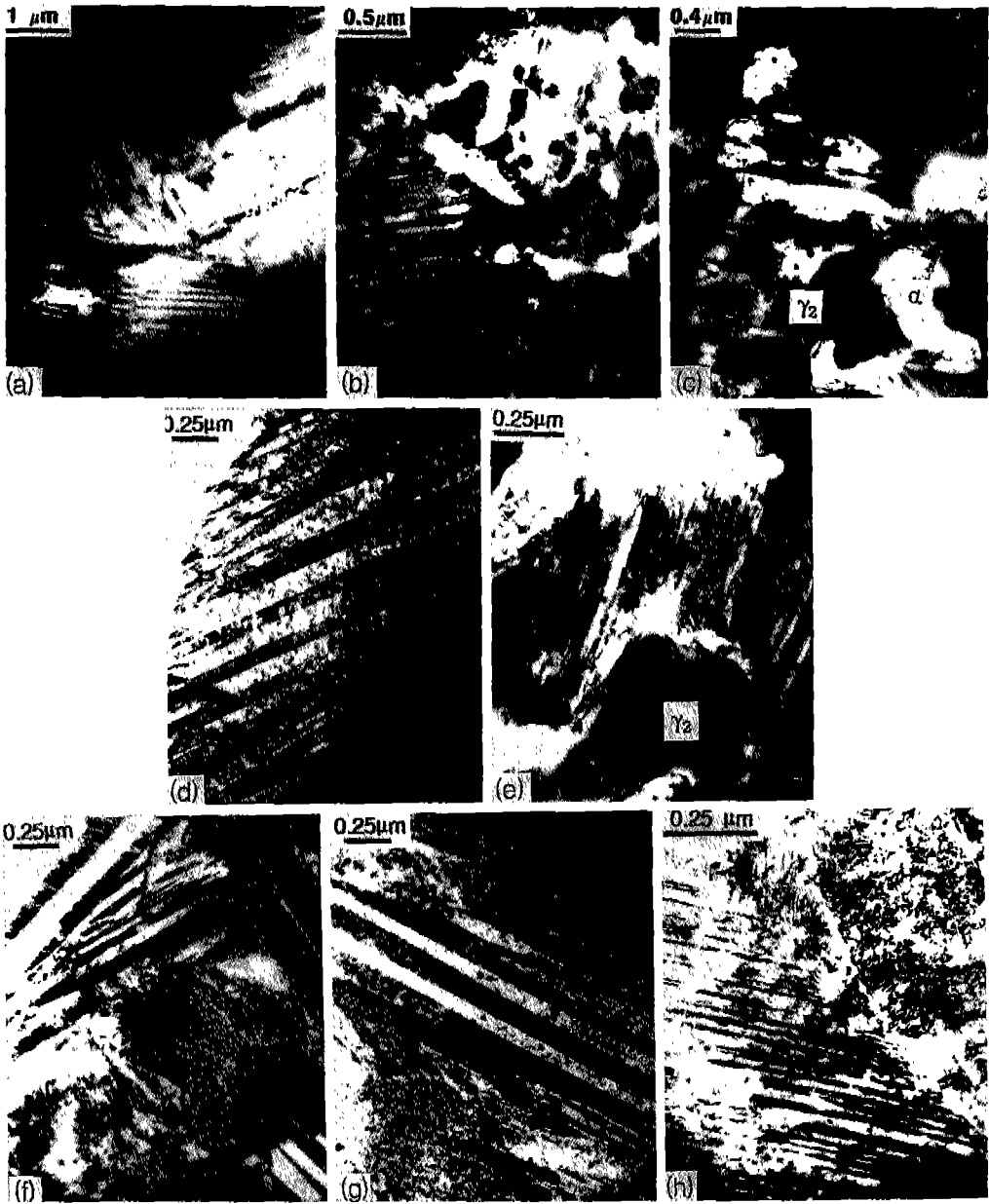


Fig. 7. TEM micrographs showing the microstructural changes with aging time at 400°C in the melt spun ribbons (upper: alloy No. 1, middle: alloy No. 5, lower: alloy No. 6). (a) as melt spun, (b) after aged for 1800 sec, (c) after aged for 9000 sec, (d), (f) as melt spun, (e), (h) after aged for 31500 sec, (g) after aged for 15300 sec.

첨가가 공석변태반응( $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$ )을 억제한다는 내용<sup>8,10,14,17</sup>과 일치하는 것으로 고찰된다.

한편, 시효에 의한 변태온도의 변화를 고찰해 보기 위해 본 실험의 조성중 No. 5 및 6 조성에 대해

시효시간에 따른 변태온도의 변화를 DSC로 분석한 결과 그림 8과 같이 관찰되었다.

모상의 변태온도는 시효초기에는 큰 변화가 없으나, 그 후에는 보다 급속하게 변태온도가 상승하다가

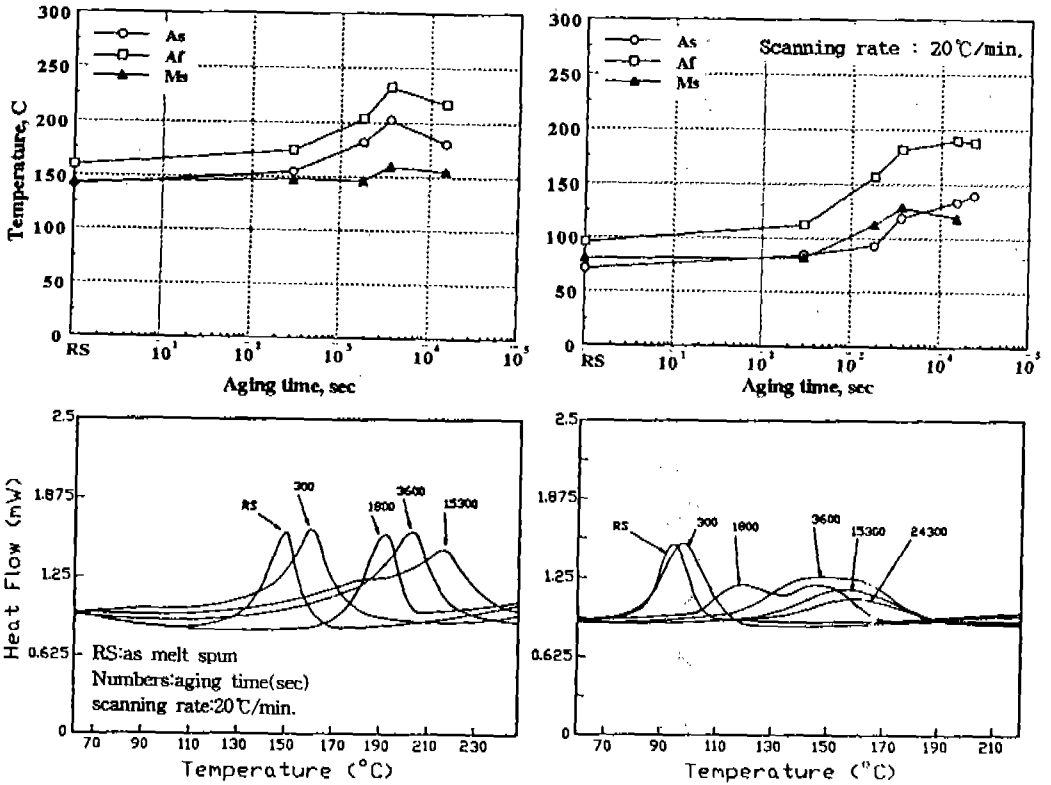


Fig. 8. Changes in the transformation temperatures (upper) and in DSC curves at heating (lower) of the melt spun and aged ribbons with times at 400°C (left: alloy No. 5, right: alloy No. 6).

시효시간이 더욱 증가한 시효말기, 즉, 평형상의 생성이 관찰되기 시작하는 시점부터는 변태온도가 다시 일정한 값으로 되는 경향이 나타나고 있다. 반면, Ms 변태온도의 경우 No. 5 조성에서는 시효시간이 증가하여도 큰 변화가 없으나, No. 6 조성에서는 모상 변태온도의 변화양상과 같은 경향을 보이고 있다. 또한 DSC에 의한 변태온도 변화곡선을 보면 시효시간이 증가할 수록  $\Delta T_A (=A_f - A_s)$ 가 증가하고 피크의 높이는 저하하는 것으로 관찰된다.

여기서 No. 6 조성의 경우  $\Delta T_A$ 가 증가하는 현상은 XRD 분석결과상 급냉상태에서는 모상으로 나타난 피크가 1800초 시효 후부터는 마르텐사이트상 피크로 변하여 가는 점과 동일조건외 DSC 곡선의 형상으로 미루어 볼 때 시효에 의한 마르텐사이트의 재생성에 의한 것으로 사료되나 TEM으로도 정확하게 해석할 수 없었으며, 이에 대해서는 향후 보완 연

구되어야 할 것으로 검토된다. 이러한  $\Delta T_A$ 의 증가 현상에 대해서는 마르텐사이트상과 모상간의 상변태시 시효에 의해 생성된 마르텐사이트상이 기존의 마르텐사이트상과 모상 계면간의 상호이동을 방해하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 피크의 높이가 낮아지는 것은 시효시간이 증가할 수록 평형상의 생성량이 증가하여 모상이 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 반면, No. 5 조성에서는 시효시간이 증가하여도 모상으로의 변태시에 피크의 높이에 큰 변화가 없는 것으로 분석되었으나, 시효말기에  $\Delta T_A$ 가 서서히 증가하는 양상으로 볼 때 시효시간이 더욱 증가하면 평형상 생성의 증가로 인해 No. 6 조성의 경우와 같은 변화양상을 보일 것으로 사료된다. 또한 No. 6 조성에서 Ms가 증가하는 것도  $\Delta T_A$ 가 증가하는 이유와 같은 원인으로 사료된다.

#### 4. 결 론

급냉된 CuAlNi계 형상기억합금리본에 대한 고온시효 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 고온시효에 있어서 정도증가의 원인은  $\gamma_2$  석출상의 생성에 의한 것이다.

- 시효에 의한 형상기억효과의 소멸은 정도가 증가하기 시작하는 시점, 즉,  $\gamma_2$  석출물이 생성되기 시작하는 시점과 거의 일치하였다.

- Mn은 시효에 대한 저항성, 즉 열안정성을 개선하는 효과가 있다.

- 시효시간이 증가할 수록 모상변태온도는 서서히 증가하다가 시효 말기에는 거의 일정한 온도로 되는 경향이 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. P. Rodriguez and G. Guenin: Mater. Sci. Eng., **A129** (1990) 273.
2. D. P. Dunne and N. F. Kennon: Metals Forum, **4** (1981) 176.
3. N. F. Kennon, D. P. Dunne and L. Middleton: Metall. Trans., **A13** (1982) 551.
4. D. Z. Yang and Z. G. Wei: Intern. Symp. on Shape Memory Metals (1994) 319.
5. W. H. Zou and R. H. Wang, J. I. Gui and Q. L. Wang: Intern. Symp. on Shape Memory Metals (1994) 418.
6. C. Y. Chung, C. W. H. Lam and J. K. L. Lai: Intern. Symp. on Shape Memory Metals (1994) 428.
7. H. G. Peng, Z. G. Wei and D. Z. Yang: Intern. Symp. on Shape Memory Metals (1994) 423.
8. I. Hurtado, J. V. Humbeek, M. Chandrasekaran and L. Delaey: Proc. ICOMAT-92 (1993) 623.
9. J. H. Zhu, D. P. Dunne, G. W. Delamore and N. F. Kennon: Proc. ICOMAT-92 (1993) 1083.
10. H. Morawiec and M. Gigla: Acta. Metall., **42** (1994) 2683.
11. M. A. Morris: Acta. Metall., **40** (1994) 1573.
12. K. Sugimoto: 關西大學 工業技術研究所研究報告, 第9集, 關西大學工業技術研究所 (1994) 12.
13. 박종관, 정인상: 大韓金屬學會誌, **26** (1988) 1101.
14. M. A. Morris and S. Gunter: Script. Metall., **26** (1992) 1663.
15. 唯木次男: 金屬, **59** (1989) 19.
16. 中村藤伸, 楠井潤, 清水吉廣, 高村仁一: 日本金屬學會誌, **44** (1980) 1302.
17. 三木雅道, 萩野喜清, 平松泰: 日本金屬學會誌, **51** (1987) 815.
18. 松岡才二, 大嶋隆一郎, 藤田英一: 日本金屬學會誌, **48** (1984) 871.