

《 論 文 》

## Cu-Zn-Al 형상기억합금의 코일스프링 특성

권희경\* · 최창수 · 鄭潁相

\*한국중공업(주) 기술연구소  
경북대학교 공과대학 금속공학과

Helical coil springs property in Cu-Zn-Al shape memory alloy

**Hee-Kyung Kwon\*, Chang-Soo Choi and In-Sang Chung**

\*R/D Division, Korea Heavy Industries & Construction Co., Ltd., Changwon, Korea  
Dept. of Mechanical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

### ABSTRACT

In this study, the properties of coil spring made by Cu-Zn-Al and B added shape memory alloys are investigated. The measurement of recovery displacement and energy with increasing weight, and thermocycling properties have been studied using displacement measuring device. Transformation temperature and phase change by thermocycling have been also investigated by DSC and X-ray diffractometer. Grain size of the alloy is refined from 1.2mm to 400 $\mu$ m by 0.06wt% of B addition. The maximum recovery energy of the coil spring for B added alloy is larger than that of no B added alloy, it is because of grain refinement. And shape memory ability of the coil spring by thermocycling decrease with increasing thermocycling after thermocycle under load. The degradation of shape memory properties of coil spring by thermocycling is improved by B addition.

### 1. 서론

형상기억효과(shape memory effect)란 어떤 임계 온도 이상에서 급냉 또는 변형유기로 마르텐사이트가 생성되고 이 상태에서 변형 후, 모상으로의 역변태가 완료되는 온도 이상으로 가열하면 변형 전의 형상으로 회복되는 현상을 말한다. 형상기억효과를 나타내는

합금은 지금까지 Ag-Cd, Cu-Zn, Cu-Zn-X(X=Sn, Al, Si, Ga), Cu-Al-Ni, TiNi, Ni-Al, Fe-Mn-Si, Fe-Ni-C 등 수십 종이 있으나, 실용화된 합금에는 TiNi계 합금과 일부 Cu계 및 Fe계 합금이 있다<sup>(1~3)</sup>. TiNi는 형상회복량, 강도 및 연성이 우수하고, 내식성 및 피로특성이 양호하여 실용재료로서 널리 응용되고 있으나 고가이고 제조방법이 까다로운 단점이

있다. 이에 비해 Cu계 합금은 재료가 저가이고 제조 방법이 용이하다는 점에서 TiNi를 대체하는 합금으로 연구되고 있다. 그러나 Cu계 합금은 탄성이방성에 의한 취성 때문에 가공이 어려우며, 열사이클에 의한 성능열화와 변태점변화 등에 의해 실용화가 지연되고 있으나 미량원소의 첨가나 결정립미세화 등을 통해 연성의 개선뿐만 아니라 열사이클에 따른 성능열화가 보완되면 널리 사용될 수 있을 것이다<sup>(4)</sup>.

형상기억효과에는 대부분 일방향 형상기억효과가 응용되고 있으며, 이는 마르텐사이트상태에서 변형 후 가열하면 변형 전의 형상으로 회복되나, 다시 냉각하여 마르텐사이트상태가 되어도 형상의 변화가 없다. 또 모상상태에서 응력을 가하면 변형유기마르텐사이트에 의해 변형되고 응력을 제거하면 역변태에 의해 본래의 형상으로 돌아오는 의탄성효과(pseudoelastic effect)가 브래지어, 안경테, 뉴시바늘, 치열교정용 와이어 등에<sup>(5,6)</sup> 이용되고 있다. 그리고 모상과 마르텐사이트상태의 형상을 온도변화에 따라 모두 기억하는 이방향 형상 기억효과(two-way SME)도 개발되고 있다.

현재 에어콘, 라디에타 밸브, 자동건조기 등에 사용되는 대부분의 형상기억합금은 코일스프링 형태로 사용되고 있다. 형상기억합금의 코일스프링과 일반 코일스프링의 차이는 온도의 변화에 따라 모상과 마르텐사이트상태의 변태에 의한 발생력이 생기는 점과 응력과 변형량의 관계가 일반 코일스프링은 선형적인데 비해 형상기억합금 코일스프링은 비선형적이라는 점이다<sup>(7)</sup>. 실제로는 형상기억합금 코일스프링은 일반 스프링과 함께 사용하여 이방향 형상기억효과와 같이 반복동작을 나타내는 바이어스로 사용하고 있다. 반복사용으로 인한 열사이클에 따른 성능열화가 발생하면, 특성이 발휘되기 어려워지므로, 따라서 Cu계 합금의 성능열화에 대한 개선이 필요하게 된다.

본 연구에서는 붕소(B)를 첨가하여 결정립을 미세화시킨 형상기억합금 코일스프링의 회복력, 전단탄성계수, 전단응력, 전단 변형 등 코일스프링 특성을 조사하고 결정립을 미세화시켜 열사이클에 따른 성능열

화를 개선하고, 스프링재료의 재료특성규명과 열사이클에 따른 성능열화의 원인 등을 고찰한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조와 X-ray 회절 시험

시료를 제조하기 위해 99.9% Cu, Zn, Al와 Cu-B(2%) 모합금을 사용하였다. 용해과정중 Zn, Al의 증발을 고려하여 소량 더 첨가하여 전기저항로를 이용해 용해 후 예열된 15mmφ×200mmL 주철주형에 주입하여 봉상주괴를 제조하였다. 용해시 흑연도가니를 사용하고 산화방지를 위해 목탄분말과 불순물 제거를 위한 용재로 borax를 사용하였다.

또한 미세편석을 없애기 위해 머플러 전기로를 이용하여 1123K에서 24hr 균열화처리를 실시한 후 노냉하였다. ICP 분석을 통해 얻은 시편의 화학조성은 Table 1과 같다. 선재가공을 위해 973K에서 4mm square로 압연한 후 냉간인발을 통해 직경 1.8mm, 1.5mm, 1.2mm, 1.0mm인 선재로 가공하였다. 선재가공 중 가공경화에 의한 파단을 방지하기 위해 873K에서 풀림처리를 실시하였다.

**Table 1.** Chemical composition of the specimens.

Alloy	Chemical Composition (wt%)			
	Cu	An	Al	B
Cu-Zn-Al	68.53	19.21	2.26	
Cu-Zn-Al-B	66.52	30.90	2.52	0.06

X-ray 회절 시험은 선재를 기계연마하여 평활하게 하고 연마중 생길 수 있는 변형유기 마르텐사이트를 없애기 위해 전해연마한 후 필립스사의 X-ray diffractometer을 이용하여 target Cu, Ni filter를 사용하고, 가속전압 30kV, 전류 20mA, scanning speed 4.00/min으로 조사하였다.

### 2.2. 열처리와 변태점 측정

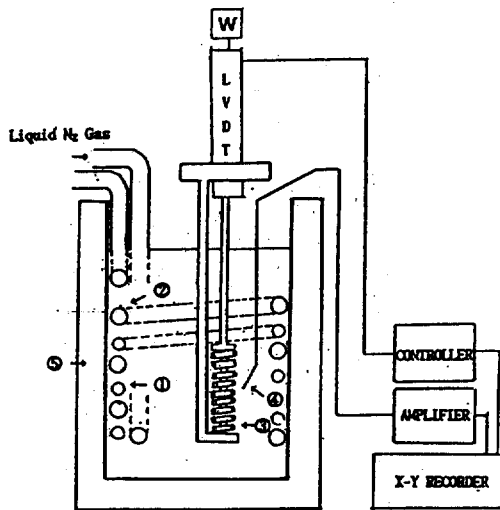
형상기억효과를 얻기 위해 1123K에서 3분간 용체

화 처리 후 273K의 물에 퀀칭 후, 퀀칭시 도입되는 과잉공공 등을 없애려고 끓는 물에 20분간 안정화처리를 실시하였다. 그리고 스프링 특성과 회복력을 측정하기 위해  $M_r$  이하인 233K에서  $A_r$  이상인 373K까지 열사이클을 주었다.

변태점은 100K까지 냉각이 가능한 Seiko사의 DSC2110C를 이용하여, 가열 및 냉각속도 10℃/min로 측정하였다. 상온에서 ( $A_r+30$ )℃로 가열하여 3분 유지 후 ( $M_r-30$ )℃로 냉각하며 마르텐사이트 생성 peak를 얻고 3분 유지 후 ( $A_r+30$ )℃로 가열하며 역변태에 의한 peak를 얻은 후, base line 연장선과 변태로 인한 peak 기울기의 연장선만이 만나는 점을 변태점으로 하였다. 특정된 변태점은 Table 2와 같다.

**Table 2.** Transformation temperature of the specimens.

Alloy	Transformation Temperature(K)			
	$A_s$	$A_r$	$M_s$	$M_r$
Cu-Zn-Al	288.6	308.5	278.6	259.4
Cu-Zn-Al-B	285.2	299.1	283.0	263.2



- ① Heating Coil      ② Cooling Coil
- ③ Specimen        ④ Thermocouple
- ⑤ Insulator

**Fig. 1.** Schematic diagram of thermocycling device.

### 2.3. 조직관찰과 변위 및 회복에너지 측정

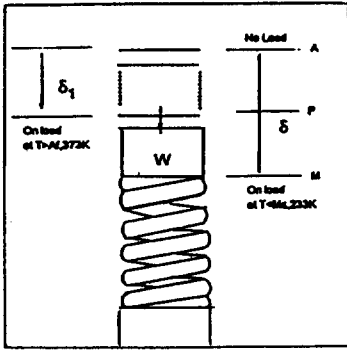
조직관찰은 B첨가에 따른 결정립미세화와 선직경에 따른 미세조직 및 열사이클 후의 조직의 변화에 중점을 두었다. 기계적연마 후 cloth polishing 후 부식액(10g FeCl<sub>3</sub>, 20cc HCl, 100cc H<sub>2</sub>O)을 사용하여 에칭하였고 결정립도의 변화는 Heyn의 선분법을<sup>(17)</sup> 이용하였다.

정하중하에서의 스프링의 회복변위는 Fig. 1과 같은 장치를 이용하여 측정하였다. 코일스프링의 특성을 평가하기 위해 정하중하에서 열사이클을 주면서 LVDT를 이용하여 온도와 변위의 히스테리시스곡선을 얻었다. Fig. 2는 장치의 모식도와 코일스프링으로부터 얻은 온도와 변위곡선이다. 모식도에서 A는 하중을 걸기 전 스프링 한끝의 초기위치이고, M은  $M_r$  이하의 온도에서 하중을 가할 경우의 스프링길이로 두 점 사이의 변위는  $\delta$ 이다. M상태에서 역변태가 완료되는 온도 이상인 373K로 가열하면 온도와 변위곡선에서 보는 것과 같이 한끝이 P위치에 오게 되어, 회복변위(h)가 생기며 모상상태가 된다. 정하중하의 열사이클에 따른 형상기억능의 변화측정은 가열과 냉각을 반복하면서 h의 변화를 측정하여 구한다. 정하중하의 변태점은 Fig. 2의 (b)에서 보는 것과 같이 변위와 온도의 히스테리시스곡선으로부터 구한다. 그리고 DSC로부터 구한 변태점과 구별하여  $M_s'$ ,  $M_r'$ ,  $A_s'$ ,  $A_r'$ 이라 하고 본 실험에서는 회복변위가 생기는  $A_s'$ 만 측정하여 응력과 변태점의 관계를 구하였다. 회복에너지는 코일스프링이 하중을 밀어올리는 데 필요한 일로 보고, 두 조건에서의 위치에너지의 차이로서 그 계산식은 아래와 같다. 여기서 m, g와 h는 각각 질량, 스프링의 변위 및 중력가속도이다.

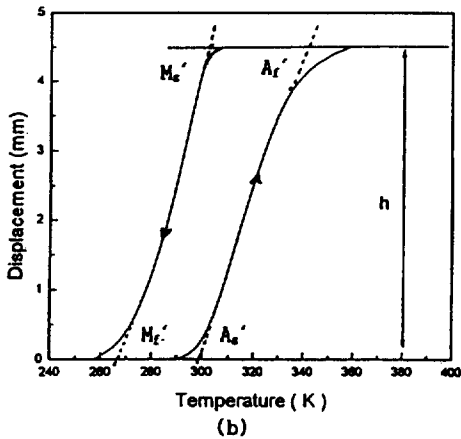
$$E = mg(P-M) = mgh$$

일정하중에서 회복변위를 구하는 방법은 앞과 같으나 차이점은 열사이클에 따른 회복변위의 변화를 측정하여 1cycle시의 초기 회복변위를  $h_1$ 이라 하고 n cycle시의 회복변위를  $h_n$ 이라고 할 때 n cycle일 때의 형상기억능은  $h_n/h_1 \times 100(\%)$ 로 계산된다.

(a)



(b)

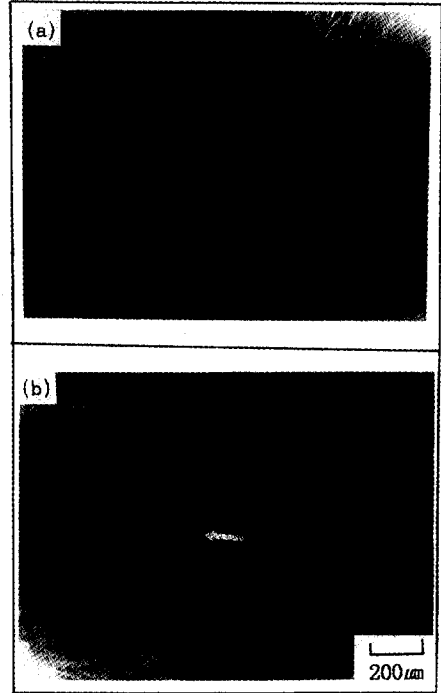


**Fig. 2.** Schematic diagram for displacement measurement(a) and temperature-displacement curve(b).

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. B첨가에 따른 미세조직변화

Photo 1은 결정립미세화효과가 있는 것으로 알려진 B를 첨가하여 이에 따른 조직변화를 나타낸 사진으로서 1123K에서 3분간 용체화 처리후 273K의 물에 퀀칭처리 후 373K의 끓는 물에서 20분간 안정화 처리한 조직이다.



**Photo 1.** Optical micrographs of the Cu-Zn-Al(a) and the Cu-Zn-Al-B(b) alloys after solution treatment (1123K, 3min) and quenching.

무첨가 시료(a)는 모상상태로 결정립이 약 1.2mm로 조대하다. 마르텐사이트조직은 보이지 않는데 이는 앞의 변태점 측정에서 보는 것과 같이 상온이  $A_f$  이상이기 때문이다. B첨가 시료(b)는 모상상태에 일부 마르텐사이트 상이 보이고, 결정립은 평균 약 400 $\mu$ m로 미세화되었다. 일부 마르텐사이트가 존재하는 것은 상온이  $M_f$ 와  $A_f$  사이에 있기 때문이다. B첨가에 의한 결정립미세화는 (b)에서 보는 것과 같이 제2상 화합물(화살표)에 의한 것으로 이 제2상 화합물의 생성이 주조시 핵생성 장소로 작용하여 주조조직을 미세화시키고 이후 가공열처리 동안에는 결정립계의 이동을 저지하여 결정립의 성장을 억제하였기 때문이다.<sup>(11,12,18)</sup>

#### 3.2. 정하중하의 회복변위와 회복에너지

형상기억합금의 코일스프링의 특성은 각 스프링 형태에 따른 하중과 변위의 관계와 온도에 따른 회복변

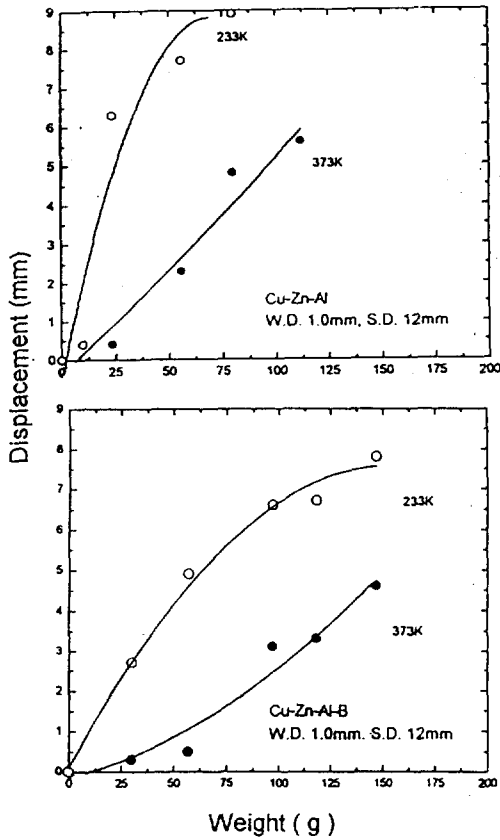


Fig. 3. Relation of weight and displacement of the helical coil springs of the both alloys (W.D. 1.0mm, S.D. 12mm).

위를 통해 조사하였다. 하중과 변위와의 관계는 일반 스프링에서는 선형적인 관계로 일정한 스프링상수 ( $K=P/\delta$ )를 구할 수 있다. 그러나 형상기억합금에서의 하중과 변위와의 관계는 비선형인 관계로 일정한 스프링상수를 갖지는 않는다.

Fig. 3은 선직경 1.0mm, 스프링직경 12mm인 스프링의 하중에 따른 변위  $\delta$ 와  $h$ 를 나타낸 그림으로, Fig. 2에서 보는 것과 같이  $\delta$ 는 마르텐사이트상태에서 하중을 가할 때 생기는 변위이고,  $h$ 는 모상으로의 역변태가 일어날 때 생기는 변위( $h$ )로부터  $\delta_1 = (\delta - h)$ 라는 식으로 구한 값이다. 즉 모상상태일 때의 변위이다. 모상상태는 373K이고, 마르텐사이트상태는 233K일 때이다. 하중에 따른 변위의 관계는 비선형

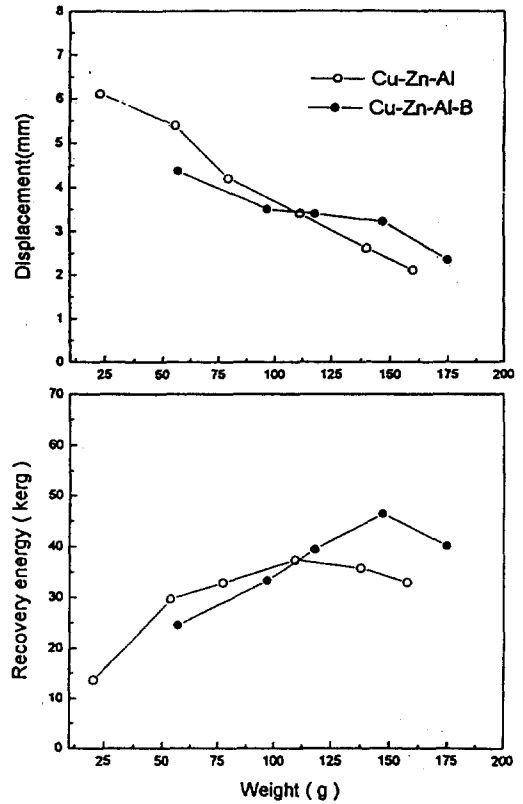


Fig. 4. Changes of recovery displacement and energy with increasing weight in the springs of the both alloys (W.D. 1.0mm, S.D. 12mm).

적 관계로 나타난다. 이는 변위중에 마르텐사이트 형체정의 합체나 변형유기 마르텐사이트의 생성에 의한 소성변형이 개입되기 때문이다. 여기서 각 상태에서 소성변형의 형태는 마르텐사이트상태에서는 형체정의 합체에 의한 것이고, 모상상태에서는 변형유기 마르텐사이트의 생성에 의한 것이다. 이에 기인하여 비선형적인 관계를 갖는다. B첨가한 시료는 첨가하지 않은 시료에 비해 변위와 하중의 관계에서 그 기울기가 완만하다. 이는 스프링 상수( $P/\delta$ )가 큰 것을 의미하고, B첨가에 의해 결정립이 미세화되어 하중의 증가에 따른 스프링 변위의 변화폭이 무첨가시료보다 작다는 것으로서, 마르텐사이트의 합체나 변형유기 마르텐사이트 생성이 어려워졌음을 의미한다.

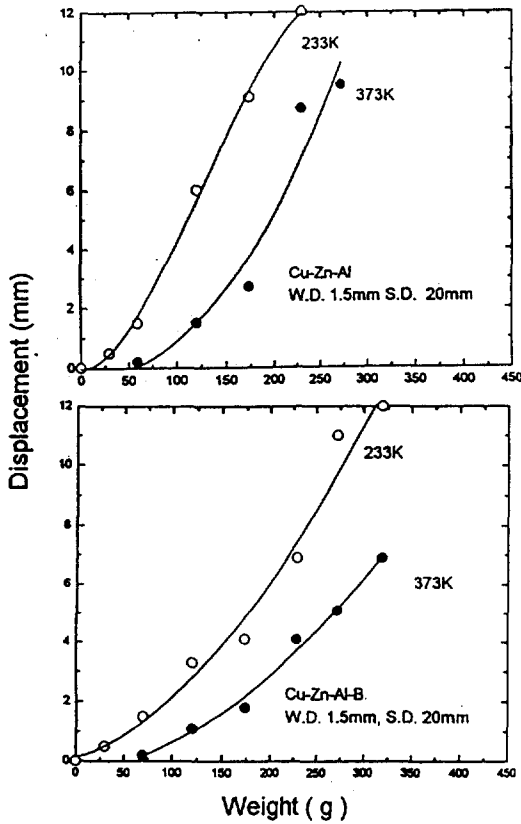


Fig. 5. Relation of weight and displacement in the helical coil springs of the both alloys(W.D. 1.2mm, S.D. 12mm)

Fig. 4는 선직경 1.0mm, 스프링직경 12mm인 경우의 하중에 따른 변위(h)와 회복에너지의 변화를 나타낸 그림이다. 최대변위는 무첨가 시료의 경우 25g일 때 6.1mm인 데 비해 B첨가 시료는 57g일 때 4.4mm이고 최대회복에너지는 무첨가 시료는 112g일 때 37.3kerg이고 B첨가한 경우에는 147g일 때 46.4kerg이다. 이와 같이 최대회복에너지의 B첨가에 의한 상승은 회복변위가 B첨가에 의해 감소하나 그 변위가 나타나는 하중이 증가하므로 위치에너지 mgh로부터 구한 회복에너지의 최대값은 증가하게 된다. 이는 실제 코일스프링사용시 더 큰 에너지와 힘을 발휘할 수 있다는 것을 말해 준다.

Fig. 5는 선직경이 1.2mm, 스프링직경 12mm인 스프링의 하중에 따른 변위  $\delta$ 와  $\delta_1$ 를 나타낸 그림이다. B

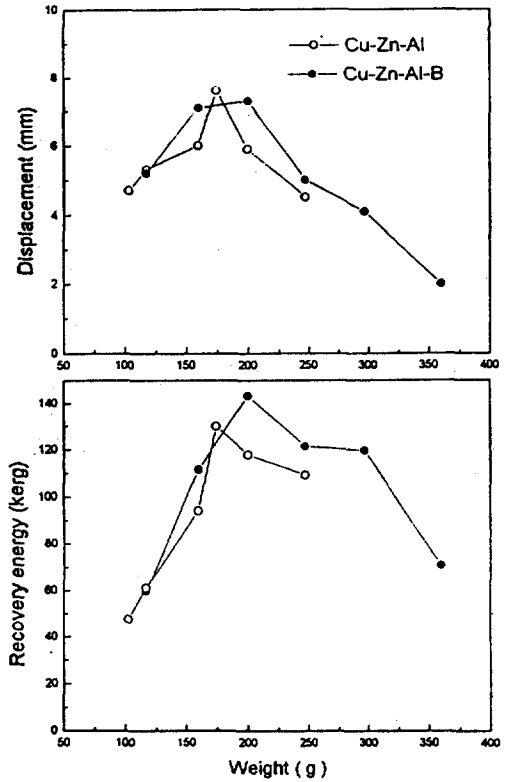


Fig. 6. Changes of recovery displacement and energy with increasing weight in the springs of the both alloys(W.D. 1.2mm, S.D. 12mm).

를 첨가한 시료의 기울리( $\delta/P$ )가 완만한데 이는 스프링상수( $P/\delta$ )가 큰 것을 말한다. 즉, 결정립미세화에 의해 항복강도가 상승하였고 마르텐사이트의 합체나 변형유기 마르텐사이트의 생성이 더욱 어려워졌음을 말해 준다.

Fig. 6은 선직경 1.2mm, 스프링직경 12mm인 스프링의 하중에 따른 회복변위(h)와 회복에너지의 변화를 나타낸 그림이다. B첨가 시료는 최대변위가 200g일 때 7.3mm로 무첨가 시료의 174g일 때 7.6mm보다 최대변위는 조금 작으나 최대변위가 나타나는 하중이 큰 까닭에 최대회복에너지는 B첨가 시료가 143.9kerg로 무첨가시료보다 최대회복에너지가 큰 것은 항복응력이 B첨가에 의한 결정립미세화

에 의해 높아지기 때문에 최대변위가 나타나는 하중이 커져서 이와 같은 결과가 나타난다. 또한 최대변위가 나타나는 것은 저하중에서는 초기변위( $\delta$ )가 적어 회복율이 커도 나타나는 회복변위는 작으며 고하중에서는 초기변위( $\delta$ )가 크지만 회복율이 하중이 증가함에 따라 감소하기 때문이다. 따라서 이들이 조화를 이루는 하중에서 최대변위가 생긴다.

선직경을 1.5mm로 하고 스프링직경 20mm인 스프링의 하중에 따른 변위  $\delta$ 와  $\delta_1$ 를 알아보면, Fig. 5와 같이 모두 비선형적인 관계이고 하중이 증가할수록 기울기가 급해지는데 이는 역수관계인 스프링상수가 하중이 증가할수록 작아짐을 나타낸다. 즉, 하중이 증가할수록 마르텐사이트 형제정의 합체나 변형유기 마르텐사이트 생성에 의한 변형의 증가량이 하중의 증가량보다 작음을 말하며 변형중 일종의 가공경화가 일어나는 것을 의미한다. 그리고 B첨가 시료가 무첨가 시료보다 상대적으로 스프링상수가 크다.

그러나 선직경이 1.8mm, 스프링직경 20mm일 때의 하중에 따른 변위  $\delta$ 와  $\delta_1$ 의 관계는 무첨가 시료의 마르텐사이트상태의 변위는 거의 선형적이고 나머지는 비선형적이다. 선직경이 1.5mm일 때와 비교하면 같은 스프링직경일 때 선경이 증가할수록 기울기( $\delta/\pi$ )가 완만한데 이는 스프링상수( $P/\delta$ )가 큰 것을 의미한다. 전단응력은 다음 식으로 구할 수 있다<sup>(7)</sup>.

$$\tau = 8DP/\pi d^3$$

여기서  $\tau$ 는 전단응력, D는 스프링직경, P는 하중, d는 선직경이다. 같은 스프링직경에서 같은 하중에서는 전단응력식에서 D와 P가 고정이므로 전단응력,  $\tau$ 는 선직경이 클수록 작아진다. 이는 같은 하중에서 전단응력이 선직경이 클수록 적게 걸려 변위( $\delta$ )가 작아지고 스프링상수( $P/\delta$ )가 선직경이 작은 것보다 크게 된다는 것을 뜻한다.

### 3.3. 스프링에 작용하는 전단변형

형상기억합금 코일스프링에 작용하는 전단응력과 전단변형을 구하는 것은 마르텐사이트 상태에서 응력

을 주면 24개 형제정간의 계면이 이동하여 변형이 일어나고 다시 열을 가하면 원래 형상으로 돌아가게 되는데 이는 코일스프링형태일 때도 변위는 스프링의 길이변화로부터 구하지만, 이 변위는 실제로 소선(wire)의 전단변형에 의해 생기기 때문이다. 코일스프링에 가해지는 전단응력과 전단변형을 구하는 관계식은 아래와 같다<sup>(7)</sup>.

$$\tau = 8DP/\pi d^3, \quad \gamma = \delta d/\pi ND^2$$

여기서 P는 하중,  $\delta$ 는 변위, D는 스프링직경, d는 선직경, N은 스프링 권수이다.

Fig. 7에서 보는 것과 같이 선직경이 1.0mm, 스프링직경이 12mm일 때는 B첨가한 시료보다 무첨가 시료의 전단변형이 크다. 선직경 1.2mm, 스프링직경 12mm일 때는 170g 이하에서는 무첨가 시료가 크고 170g 이상에서는 B첨가 시료가 크다. 선직경이 1.5mm, 스프링직경 20mm일 때는 180g 이하에서는 무첨가 시료의 전단변형이 크고 이상에서는 B첨가 시료의 전단변형이 크다. 선직경이 1.8mm, 스프링직경 20mm일 때는 280g 이하에서는 무첨가 시료의 전단변형이 크고 이상에서는 B첨가 시료의 전단변형이 크다. 이는 앞 절의 결과와 잘 일치한다. 전단변형식에서 같은 스프링형태에서는 d, D, N가 같으므로 큰 전단변형을 얻

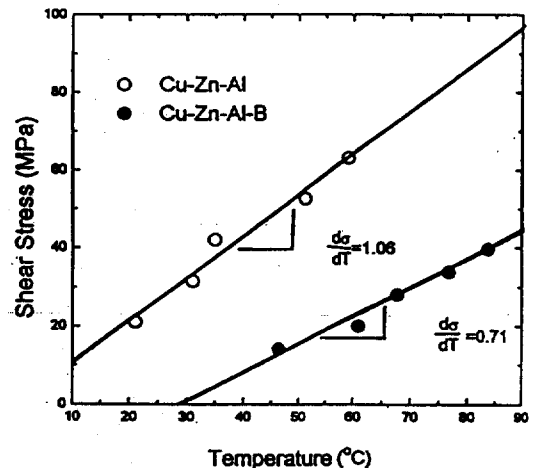


Fig. 7. Stress dependance of the  $\beta_2 \rightarrow B_2$  temperature ( $As'$ ) in the springs of the both alloys.

기 위해서는  $\delta$ 가 커야 한다. 즉 전단변형이 클수록 회복변위가 크다는 것을 말해 준다.

3.4. 정하중하에서의 응력에 따른 변태점의 변화

실제적 응용에서 형상코일스프링을 사용할 때 회복 변위 또는 회복에너지뿐만 아니라 변태점 온도를 측정하는 것은 온도에 따라 형상이 변화하는 형상기억 합금의 특성상 매우 중요하다. 하중의 변화에 따른 각 코일스프링에 가해지는 응력의 변화에 따라 회복 변위가 발생하는 온도의 변화를 측정하였는데 이는 실제 사용시의 작동온도로서 매우 중요한 요소이다. 또한 응력과 변태온도의 관계를 구하는 것은 코일스프링의 형상이 변화하는 온도를 예측할 수 있는 좋은 수단이 될 것이고, 실제 형상기억코일스프링의 응용

설계에 이용할 수 있다.

변태온도에 미치는 응력의 영향은 Clausius-Clapeyron 식으로 나타낼 수 있다.

$$d\theta/dT = -\Delta H\rho/T\epsilon$$

여기서  $\Delta H$ 는 변태열,  $T_0$ 는 평형온도( $M_s + A_s$ )/2,  $\epsilon$ 는 변태변형율,  $\rho$ 는 밀도이다.

Fig. 8에서 보는 것과 같이 응력과 정하중하에서의  $\beta 2' \rightarrow B2$  역변태 온도,  $A_s'$ 의 관계는 직선적이다. 이는 위의 Clausius-Clapeyron 식에서 우변의 항이 응력의 변화에 무관한 상수임을 뜻한다. 즉, 본 실험에서 하중이 변화에도 불구하고  $M \rightarrow P$ 의 역변태 잠열  $\Delta H$ 와 변태변형율  $\epsilon$ 가 일정하다는 것을 의미한다. 그리고 B를 첨가한 코일스프링의  $d\theta/dT$ 의 값이 0.706으로 무첨가한 경우의 1.26보다 작다.

모상과 마르텐사이트상이 평형인 온도  $T_0$ 가 무첨가시료의 경우 283.6K이고, B를 첨가한 경우 284.0K이다. 그리고 변태변형율  $\epsilon$ 의 B첨가에 의한 변화는 회복변위의 측정을 통해 보면 약간 감소하는 것으로 측정되었다.  $\epsilon$ 의 감소는  $d\theta/dT$ 의 값을 증가시킨다. 이에 비해 DSC로부터 측정한  $\Delta H$ 값은 무첨가의 경우 2.8mJ/mg이고, B첨가의 경우 1.8mJ/mg으로  $d\theta/dT$ 값의 B첨가에 의한 감소의 원인은 역변태 잠열의 감소라고 생각된다.  $d\theta/dT$ 값이 B첨가에 의해 감소함은 응력의 변화에 따른 변태온도의 변화폭이 B첨가한 경우가 크다는 것을 말하고 회복변위가 생기는 온도의 변화가 용이하다는 것을 의미한다. 이와 같은 관계식의 실제 응용의 한 방안은 어떤 작동온도에서 작동하는 코일스프링을 설계하고자 할 때 가해지는 응력을 조절함으로써 얻고자 하는 작동온도를 얻을 수 있다.

3.5. 정하중하의 열사이클에 따른 형상기억능의 변화

형상기억합금의 실용상 문제점중의 하나는 사용중 열사이클에 의한 성능열화이다. 성능열화는 사용중 열사이클에 의하여 형상기억능이 떨어지는 현상으로

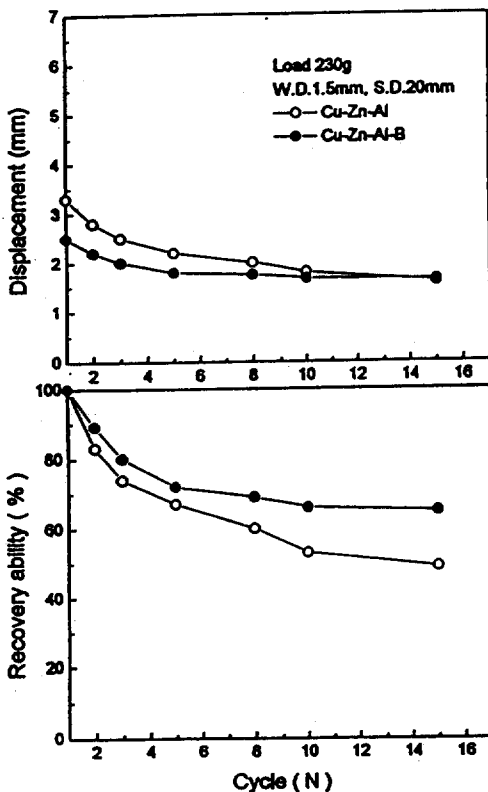


Fig. 8. Changes of recovery displacement with thermocycling in the springs of the both alloys(W.D. 1.5mm, S.D. 20mm).



그 원인은 지금까지 보고된 바로는 열사이클에 따른 전위밀도의 증가, 잔류마르텐사이트의 생성, 규칙도 감소에 따른 결정구조의 변화 등이 있다<sup>(13,16,19)</sup>. 이와 같은 성능열화를 개선시키는 방법은 Murakami 등<sup>(4)</sup>이 제안한 결정립미세화 방법이 있다.

본 연구에서는 TiNi계 형상기억합금보다 성능이 떨어지는 Cu계 형상기억합금의 열화 특성을 개선시키기 위해 B를 첨가하여 실제 사용과 비슷한 조건인 정하중하의 열사이클에 따른 회복변위와 형상기억능의 변화를 조사하였다. Fig. 8은 230g 하중에서 선직경 1.5mm, 스프링직경 20mm인 스프링의 열사이클에 따른 회복변위(h)와 형상기억능의 변화를 나타낸 그림이다. 초기의 5회 열사이클에 의해 회복변위가 급격히 떨어지고 있다. 이는 성능열화의 원인인 전위나 잔류마르텐사이트의 증가가 초기 열사이클에 많고, 계속되는 열사이클에 따른 이들의 생성은 먼저 생긴 것에 의해 억제되어 적게 생기기 때문이다. B첨가에 의한 영향은 초기 회복변위는 무첨가 시료에 비해 작으나 14회에서 같아지고 15회에서는 조금 크다. 형상기억능은 15회 열사이클 후 65%로 무첨가 시료의 45%보다 상당히 개선된 것을 볼 수 있다. 이는 B첨가에 의한 결정립 미세화에 의해 전위생성에 필요한 에너지가 높아졌기 때문일 것이다. 따라서 더욱 결정립을 미세화시키면 여러 연구자들에<sup>(18,19-22)</sup> 보고된 것과 같이 형상기억능의 열화를 더욱 개선시킬 수 있을 것이다.

열사이클 전후의 상을 X-ray 회절로써 조사한 결과, 무첨가 시료는 열사이클 전에는 모상(B2)과 일부

퀵칭시 석출한  $\alpha$ 상의 peak을 볼 수 있으며, 열사이클 후에는 모상과  $\alpha$ 상 peak 외에 열사이클 전에는 없던 peak가 생기는데 이는  $\gamma$  2상인 것으로 생각된다. 이  $\gamma$  2상은 373K까지 가열 후에도 소멸하지 않는 것으로 보아 잔류마르텐사이트인 것으로 생각된다. 따라서 성능열화는 잔류마르텐사이트에 의해 생기는 것으로 결론지을 수 있다. B를 첨가한 시료의 X-ray 조사한 결과는 사이클 전과 후의 변화는 마르텐사이트 peak가 커진 것 이외는 변화가 없다. 마르텐사이트 peak가 커진 것은 열사이클에 의해 Ms점이 증가했기 때문에 상온에서 생성되는 마르텐사이트량이 많아져서 이와 같은 결과가 생긴다.

### 3.6. 열사이클에 따른 변태점 변화

형상기억합금의 실용상 문제점으로 사용중 성능열화 외에 변태점의 사용중 변화도 거론되고 있다<sup>(13,13,26)</sup>. 열사이클 전후의 변태점을 측정된 DSC곡선으로 변태점의 변화를 정리한 것이 Table 3이다. 우선 무첨가 시료를 살펴보면 Ms점이 2°C 정도 높아졌고 M<sub>r</sub>점이 2°C 낮아져 peak의 폭이 조금 넓어졌다. 이는 변태가 일어나는 온도구간이 넓어졌음을 의미하고 있다. 역변태가 일어나는 흡열 peak로부터 구한 변태점을 보면 As점은 2°C 낮아졌고 A<sub>r</sub>점은 거의 변화가 없었다.

B첨가한 시료의 경우는 Ms점이 2°C 높아졌고, 변태가 일어나는 온도구간이 13°C 정도 넓어졌다. 역변태가 일어나는 흡열 peak로 구한 변태점을 보면, As점이 10°C 정도 낮아져 역변태가 일어나는 온도구간

**Table 3.** The change of transformation temperature by thermal cycles.

Alloy		Transformation Temperature(K)					
		M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub>	M <sub>s</sub> -M <sub>r</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>r</sub>	A <sub>r</sub> -A <sub>s</sub>
Cu-Zn-Al	0	278.6	259.4	19.7	288.6	308.5	14.8
15cycle	271.8	246.5	25.7	261.5	290.7	29.2	
Cu-Zn-Al-B	0	283.0	263.2	19.8	285.2	299.1	13.9
15cycle	291.8	252.8	39.0	277.8	299.9	22.1	

이 13℃ 정도 넓어졌다. 열사이클에 따라 Ms점이 상승하는 것은 열사이클에 의해 생성된 전위와 잔류마르텐사이트가 마르텐사이트생성의 핵으로 작용하여 높은 온도에서도 마르텐사이트가 생성되기 때문이라고 생각된다. 그리고 변태가 일어나는 온도구간이 넓어짐으로써 실제 사용에서 형상회복이 일어나는 온도구간이 넓어져 형상기억특성이 떨어지는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Cu계 형상기억합금의 실용화 문제점인 성능열화를 개선하기 위해 B으로 결정립을 미세화시켜 가장 널리 사용되는 형태인 코일스프링을 만들어 코일스프링 특성 및 B첨가에 의한 변화를 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

- (1) 결정립은 무첨가시의 약 1.2 $\mu\text{m}$ 에서 B첨가에 의해 약 400 $\mu\text{m}$ 로 미세화되었다.
- (2) B첨가에 의한 코일스프링의 특성은 최대회복변위가 나타나는 하중이 증가하여 최대회복에너지가 증가하였다. 이는 B첨가한 코일스프링이 더 큰 하중을 지탱할 수 있다는 것을 말한다.
- (3) 응력과 변태온도의 관계는 Clausius-Clapeyron 식을 만족하고,  $da/dT$ 값이 B첨가에 의해 무첨가의 1.26에서 0.706으로 감소하였다.
- (4) 열사이클에 따른 형상기억능의 변화는 무첨가 시료는 230g 하중하의 15회 열사이클에 의해 49%로 감소한 데 반해 B첨가한 시료에서는 65%로 감소하여 성능열화에 대한 저항성이 B첨가로 향상되었다. 열사이클에 따른 변태점의 변화는 두 합금 모두 Ms점은 증가하고, As점과 A<sub>s</sub>점은 감소하였다.
- (5) 열사이클에 따른 형상기억능의 감소한 원인은 잔류마르텐사이트에 의한 것이다.
- (6) 코일의 직경과 스프링의 직경을 클수록 스프링 상수가 커지고, 특성저하가 적어진다.

#### 참고문헌

1. 舟久保熙康 編: 形狀記憶合金, 産業圖書(柱), 東京(1984).
2. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley: J. Applphys., 34(1963) 1475.
3. C. M. Wayman and K. Shimizu: J. Metal Sci., 6(1972) 175.
4. 村上健一, 村上幸久, 三島健司, 猪立青: 日本金屬學會會誌, 48(1984)115.
5. 本間敏夫: 日本金屬學會會報, 24(1985) 20.
6. C. M. Wayman: 日本金屬學會會報, 19(1980) 323.
7. 兵野俊雄, 佐藤繁美: 日本金屬學會會報, 24(1985) 51.
8. 崔永澤, 鄭澐相: 大韓金屬學會誌, 28(1990) 857.
9. J. Perkins: Met. Trans., 13A(1982) 1367.
10. J. Perkins: Met. Trans., 14A(1983) 2229.
11. 江南和幸, 堀信弘, 吉田智信, 捻野宗次: 日本金屬學會誌, 49(1985) 1009.
12. Y. S. Han and Y. G. Kim: Scripta Met., 21(1987) 947.
13. J. Perkins and W. E. Muesing: Met. Trans., 14A(1983) 33.
14. J. C. Li and G. S. Ansell: Met. Trans., 14A(1983) 1293.
15. J. Perkins and P. Bobowiec: Met. Trans., 17A(1986) 195.
16. T. Tadaki and K. Shimizu: Trans. JIM, 28(1987) 120.
17. E. E. Underwood: Quantitative Stereology, Adison-Wesley Publishing Company(1970).
18. 三木雅道, 荻野喜清, 平松泰: 日本金屬學會誌, 51(1987) 815.
19. Y. Nakata and K. Shimizu: Trans. JIM, 26(1985) 645.

20. 정인상, 장성대: 大韓金屬學會誌, 26(1988) 902.
21. C. N. Sure and L. C. Brown: Met. Trans., 15A(1984) 659.
22. 中西典彦, 重松利彦, 日本金屬學會會報, 21 (1982) 170.
23. 唯木次男: 日本金屬學會會報, 21(1982) 170.
24. T. Tadaki, M. Takamori and K. Shimizu: Pro. of the Inter. Conf. on Martensitic Transformation, (1986) 806.
25. T. Tadaki, Masami ToKoro and Ken'chi Shimizu: Trans. JIM, 16(1976) 285.
26. 葉野久興, 新井, 鈴木敏之: 日本金屬學會誌, 57(1993) 445.