논문 97-6-6-10

# 불순물의 종류에 따른 형상기억합금의 열처리효과

박 성근*,유 병길**, 진 광수***, 김 기완*

# The effect of thermal treatment of shape memory alloy with the kind of impurity.

Sung-Kun Park*, Pyung-Kil Yoo**, Gwang-Soo Jeen***, and Ki-Wan Kim*


## 요 약

형상기억 합금의 정밀한 동작 온도 조절을 위한 불순물의 종류에 따른 형상기억합금의 열처리 효과를 연구하였다. 급냉온도에 따른 전기 저항 측정으로 Cu-17.25Zn-15Al 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag/Fe 의 열처리에 의한 마르텐사이트 변태온도의 변화를 측정하였다. 승온율에 따른 DSC(Differential scanning calorimeter) 측정으로 고온 모상에서의 상전이 온도와 종류를 구별하였다. 그리고 XRD 측정으로 구조 변화를 관찰하였다.

Cu-17.25Zn-15Al 합금에서 고온 모상의 규칙-불규칙 전이온도인 $T_{B2}$, $T_{L21}$은 각각 809K와 610K이고, Cu-17.25Zn-15Al-1Ag 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe 시료의 $T_{B2}$, $T_{L21}$은 각각 794K, 610K 그리고 803K, 613K 이다. 모든 시료에서 $T_{B2}$ 근방에서의 급냉은 마르텐사이트 변태온도를 높이지만 $T_{L21}$ 근방에서의 급냉은 마르텐사이트 변태온도를 낮춘다.

## Abstract

For fine control of operating temperature of shape memory alloy, we investigated the effect of thermal teratment of shape memory alloy with the impurity kind. The martensitic transformation temperature in a Cu-17.25Zn-15Al and Cu-17.25Zn-15Al-1Ag/Fe was measured using electrical resistivity as a function of quenching temperature. Order-disorder phase transition temperatures in parent phase were measured and kind of transition were distinguised by DSC(differential scanning calorimeter) with heating rate variation. And structual changes were studied with XRD.

For the Cu-17.25Zn-15Al shape memory alloy, the order-disorder phase transition temperature, $T_{B2}$ and $T_{L21}$ was 809K and 610K and for the Cu-17.25Zn-15Al-1Ag and Cu-17.25Zn-15Al-1Fe specimen $T_{B2}$ and $T_{L21}$ was 794K and 610K, and 803K and 613K, respectively. In all the specimens, quenching from near $T_{B2}$ leads to an increase in martensitic temperature, whereas quenching from near $T_{L21}$ leads to an decrease in martensitic temperature.


## I. 서 론

일반적인 금속은 탄성 한계 이상의 힘을 받으면 영원히 변형되지만, 형상기억합금은 임계온도 이하에서 변형을 받은 뒤 임계온도 이상으로 열을 가하면 변형되기 전의 모습으로 회복된다. 형상기억합금은 온도에


* 경북대학교 전자공학과(Department of Electronics, Kyungpook National University)
** 부산 교육대학교 과학 교육과(Department of Science Education, Pusan National University of Education)
*** 부산 대학교 물리학과(Department of Physics, Pusan National University)

<접수일자 : 1997년 8월 7일>

민감할 뿐 아니라 우수한 전기전도도 및 큰 변위능력을 가지므로 온도에 감응하는 열센서와 큰 변위능력을 가진 actuator의 기능을 동시에 필요로 하는 소자로의 응용이 가능하다. 특히 본 실험에서 사용한 Cu 계열 형상기억 합금은 널리 사용되는 Ti-Ni 계열에 비해서 강도, 안정성, 수명 등에서 뒤떨어지지만, 가공이 쉽고 제조 원가가 싼 이점이 있고 Ti-Ni보다 전기전도도 및 열전도율이 크므로 그 만큼 응답 속도에서도 유리하여 Ti-Ni 계열과는 다른 용도로의 응용을 기대할 수 있는 물질이다. 그러나 형상기억효과를 나타내는 층밀리기 변형인 마르텐사이트 변태는 합금의 조성비에 따라 변태온도가 큰폭으로 변화하며 열처리 방법, 열사이클에 따라서도 변태온도가 달라지는 등 실용적인 응용을 위하여 해결해야 할 문제점이 많다.[1,2] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be 등 새로운 성분의 형상기억 합금을 개발하려는 노력과 Ti, V, Ni, Pb, Cr 등의 특수한 합금 원소를 소량 첨가하여 성질을 개선하려는 방안이 시도되고 있다.

형상기억효과를 나타내는 마르텐사이트 변태는 고온 $\beta$상에서의 열처리에 의하여 달라질 수 있는데 이것은 마르텐사이트 변태가 질서 bcc 즉 $\beta$-상 matrix인 모상 에서 발생하며, 마르텐사이트 변태의 무확산 특성으로 $\beta$상에 존재하는 장범위 규칙을 이어 받기 때문에 변태 이전의 모상의 구조가 마르텐사이트상에 영향을 미치기 때문이다.[1~5]

본 연구에서는 정밀한 변태온도의 조절을 위하여 불순물의 첨가 및 적절한 열처리로 원하는 변태온도를 조절하는 방법을 연구하였다. 단결정 시료를 사용하여 석출물의 영향을 최소화하였고 마르텐사이트 변태온도가 230K 근방으로 실험적으로 측정이 용이하고 Hume-Rothery 규칙에 따라 열처리하더라도 분해되지 않는 단일 $\beta$상 합금을 얻을 수 있는 조건인 전자농도 1.48근처인 1.4725를 가지는 형상기억합금 Cu-17.25Zn-15Al(at%) 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag/Fe(at%)를 사용하여 열처리에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화를 연구하였다.[4]

## II. 실험방법

Bridgman법으로 성장시킨 형상기억합금 단결정 Cu-17.25Zn-15Al 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag/Fe의 열처리에 따른 변태온도의 영향을 연구하였다. 열처리에 따른 모상의 변화에 의한 마르텐사이트 변태온도의 변화는 석출물, 모상의 불규칙화, 마르텐사이트의 안정화등 여러가지 복합적인 영향을 받는다고 알려져 있다. 본 실험에서는 373~1123K의 급냉온도 $T_Q$로 5분간 열처리한 시료의 전기저항을 측정하여 마르텐사이트 변태온도를 결정하고, 승온율에 따라 DSC(differntial scanning calorimeter)를 측정하여 고온 모상에서 발생하는 상전이의 종류를 구분하고 규칙-불규칙 전이온도를 측정하였다. 그리고 X-선 회절실험으로 열처리에 따른 석출물의 발생 및 구조의 변화를 조사하였다.

일반적인 금속의 경우 냉각시키면 저항이 떨어지지만 형상 기억합금을 마르텐사이트 상전이 온도 이하로 냉각시키면 일반 금속과는 달리 cubic 구조의 모상에서 monoclinic 구조의 마르텐사이트상으로 상전이 하면서 저항값이 증가한다. 이러한 특성을 이용하여 전기비저항 측정으로 마르텐사이트 상전이 온도를 결정하였다. 본 실험에서 사용한 마르텐사이트 변태점은 그림 1과 같이 정의 하였다. 여기서 Ms, Mf, As, Af는 각각 마르텐사이트 변태시작온도, 종료온도, 오스테나이트 변태시작온도, 종료온도를 나타낸다. 저항측정에 사용한 시료는 다이아몬드 저속절단기로 ~1.1×2.25×8~10$mm^3$ 이 되도록 잘라서 그 양단에 구리선을 점용접(Miller MSW-42, USA) 하였다. 은풀(Silver paste)을 사용하는 경우 형상기억합금과 은이 고온의 열처리 과정에서 반응하여 반복 측정시 재현성을 얻기가 어려웠으나 순간적으로 국부적인 지점에 열을 가하여 구리선을 점용접하는 방법을 사용하여 이러한 문제를 해결할 수 있었다. 저항의 측정은 전류를 흘리고 시료의 양단에 걸리는 전압을 측정하는 일반 4단자법으로 저항값을 계산하였다. 전류원은 Keithley 224를 전압계는 Keithley 617을 사용하였다.

본 실험에서 사용된 시료는 실온 이하의 마르텐사이트 변태온도를 가지므로 헬륨을 강제로 순환시키는 저온장치(Cryogenics:Janis, USA)를 사용하여 냉각시키고 실리콘 다이오드(DT-470)로 온도(Temperature Controller, Lake Shore 330, USA)를 측정하였으며 모든 측정은 IBM-PC를 이용하여 자동으로 온도 및 전압 신호를 읽고 기록하였다.

1123K에서 급냉 열처리하여 고온의 안정한 $\beta$상을 실온에 고정시킨 시료와 서냉하여 실온에서 안정한 상을 유지한 시료를 준비하였다. 승온율에 따라 5K/min, 10K/min, 20K/min 으로 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Seiko, Japan)를 측정하여 고온 모상의 상전이점 및 상전이종류를 알아 보았다. 시료는 수직 Bridgman 법으로 성장시킨 단결정을 분말로 만든 후

1123K 에서 급냉 열처리하여 $\beta$상을 고정시켜 사용하였고, 열처리에 따른 시료 구조의 변화를 XRD (Rigaku)분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

850℃에서 $\beta$화 처리한 후 원하는 온도 $T_Q$에서 5분 동안 유지한 후 실온의 물로 급냉한 시료를 사용하여 급냉 온도에 따른 전기 저항을 측정하여 첨가한 불순물의 종류에 따라 달라지는 열처리에 따른 변태온도의 변화를 비교하였다. 전기 저항 측정에 의한 마르텐사이트 변태 온도들(Ms,Mf,As,Af)은 그림 1과 같이 비저항이 선형성을 나타내는 직선들의 교점을 선택하였다.

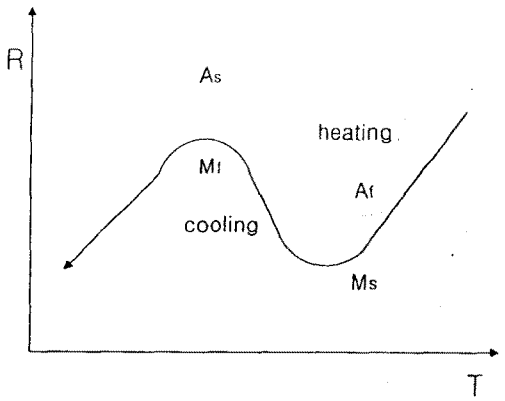


그림 1. 전기저항 측정에 의한 마르텐사이트 변태점의 결정.

Fig. 1. determination of martensite transformation temperature by measuring electrical resistivity. ($M_s$, $M_f$ : martensite transformathon statr, finish. $A_s$, $A_f$ : Austenite transformathon statr, finish.)

그림 2, 3, 4는 각각 Cu-17.25Zn-15Al 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag/Fe의 열처리에 따른 변태온도의 변화를 나타낸 것이다. 이때 급냉온도 $T_Q$를 373K 에서 1123K로 변화시키며 마르텐사이트 변태온도의 변화를 측정하였다. 그림 2는 Cu-17.25Zn-15Al의 열처리에 따른 변태온도($M_s$,$M_f$,$A_s$,$A_f$)는 $T_Q$가 373K에서 573K까지 낮아지다가 다시 773K까지 증가하였다. 또 973K까지 감소하다가 1123K까지 다시 증가한다.

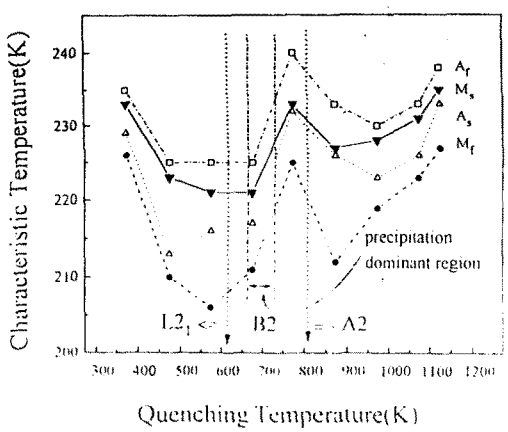


그림 2. 급냉온도에 따른 Cu-17.25Zn-15Al의 마르텐사이트 변태온도.

Fig. 2. Martensite transformation temperature of Cu-17.25Zn-15Al as a function of quenching temperature.

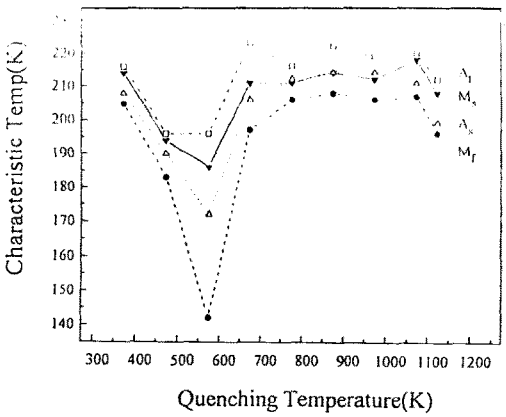


그림 3. 급냉온도에 따른 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 마르텐사이트 변태온도.

Fig. 3. Martensite transformation temperature of Cu-17.25Zn-15Al-1Ag as a function of quenching temperature.

그림 3의 경우 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸것이다. 이 그림에서 변태온도(Ms,Mf,As,Af)는 $T_Q$=373K 에서 573K까지 낮아지다가, 673K 까지 증가하고, 1073K까지 거의 일정하다가 1123K에서 다시 낮아진다. 급냉온도 773K 영역에서 Ms 점이 상승하는 Cu-17.25Zn-15Al 의 경우와 달

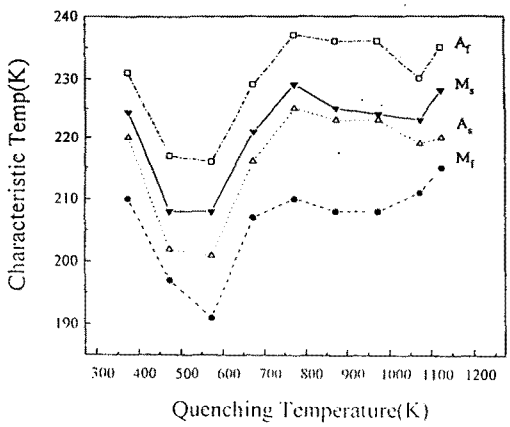


그림 4. 급냉온도에 따른 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe의 마르텐사이트 변태온도.

Fig. 4. Martensite transformation temperature of Cu-17.25Zn-15Al-1Fe as a function of quenching temperature.

리, 이 온도에서 특이한 변화는 없었으며 오히려 약간 감소하는 것으로 나타났으나, 이것은 2~3℃의 실험적 오차를 감안할때 큰 변화라고는 볼 수 없다고 생각한다. 그림 4는 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe의 열처리에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸 것이다. 마르텐사이트 변태온도는 $T_Q$가 373K에서 573K 까지 감소하다가 773K까지 증가하였다. 그리고 973K 까지 거의 일정하다가 1123K 까지 다시 증가하였다. 이와 같은 불순물의 첨가 및 열처리에 따른 변태온도 변화는 $\beta$ 상에 존재하는 장범위 규칙의 영향 또는 열처리에 따른 석출물의 영향등 으로 해석되고 있으며 이러한 변태온도 변화의 원인을 알아보기 위하여 DSC 및 XRD 실험을 하였다.

승온율을 변화 시키며 DSC 측정을 하여 고온 모상의 규칙-불규칙 상전이 온도를 측정하고 석출 온도를 측정하였다. 만약 고온에서 발생하는 상전이가 규칙-불규칙 상전이 라면 인접 원자끼리의 상호작용으로 전이속도가 빠른 반면, 석출 변태의 경우 모상의 조성과 다른 조성을 가지는 상을 형성하므로 장범위 확산이 필요하여 변태속도가 느리다.[1,6] 이러한 원리를 이용하여 승온율에 따른 DSC의 측정으로 규칙-불규칙 상전이와 석출 변태를 구별할 수 있다. Cu 계열의 형상기억 합금은 고온 모상에서 조성에 따라 A2→B2, A2→B2→$L2_1$ or $DO_3$로 규칙-불규칙 상전이가 일어난다.[5] 본

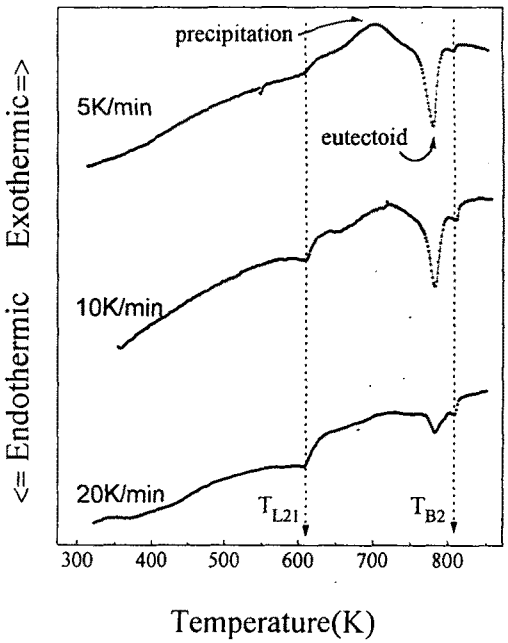


그림 5. 승온율에 따라 측정한 Cu-17.25Zn-15Al의 Differential scanning calorimeter 측정결과.

Fig. 5. DSC result of Cu-17.25Zn-15Al as a function of heating ratio.

실험에서 측정한 DSC로는 규칙-불규칙 상전이와 석출 과정을 구별할 수는 있으나 구조자체는 구별이 불가능하여 유사한 조성의 시료를 사용한 Planes등 에 의한 실험을 바탕으로 상전이종류를 구분하였다. Planes 등의 중성자 산란실험에 의하면 x·Cu-y·Zn-z·Al(60<x<70)인 조성에서의 규칙-불규칙 상전이는 A2→B2→$L2_1$으로 밝혀졌다.[8] 그림 5는 Cu-17.25Zn-15Al을 1123K에서 급냉시키고 승온율에 따라 측정한 DSC를 나타낸것으로, 승온율 5/min 일때 700K부근의 완만한 발열 피크는 10/min, 20/min 으로 승온율을 높이면 없어지므로, 이것은 $\beta$상에서 급냉하여 급냉중 억제된 $\alpha$상이 온도가 높아짐에 따라 발생하는 석출 과정이다. 또 780K 영역의 큰 흡열피크 역시 승온율을 높이면 점점 감소한다. 이것도 승온중 에 발생한 $\alpha$상이 $\beta$상으로 흡수되면서 발생하는 것으로 승온율을 높이면 억제되는 석출 과정이다. 반면에 승온율을 높이면 더욱 두드러지는 610K($T_{L21}$) 와 809K($T_{B2}$)의 피크는 규칙-불규칙 상전이 피크임을 알 수 있다. 그림 6은 1123K에서 급냉한 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag 의 DSC를 측정한 그림이다. 승온율을 5K/min로 측정했을때 720K 부근

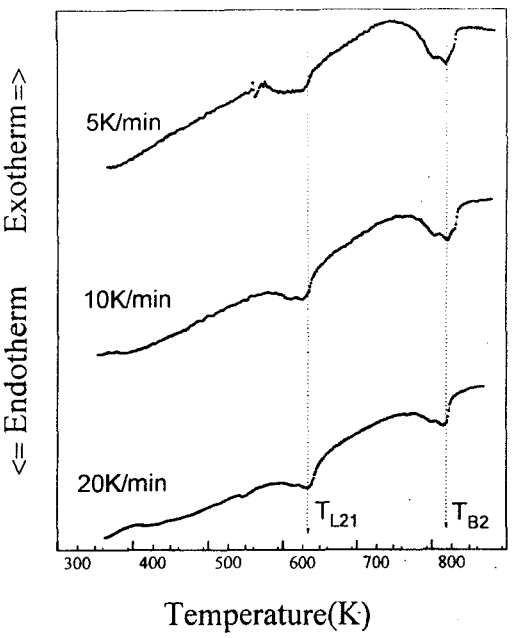


그림 6. 승온율에 따라 측정한 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 Differential scanning calorimeter 측정결과.

Fig. 6. DSC result of Cu-17.25Zn-15Al-1Ag as a function of heating ratio.

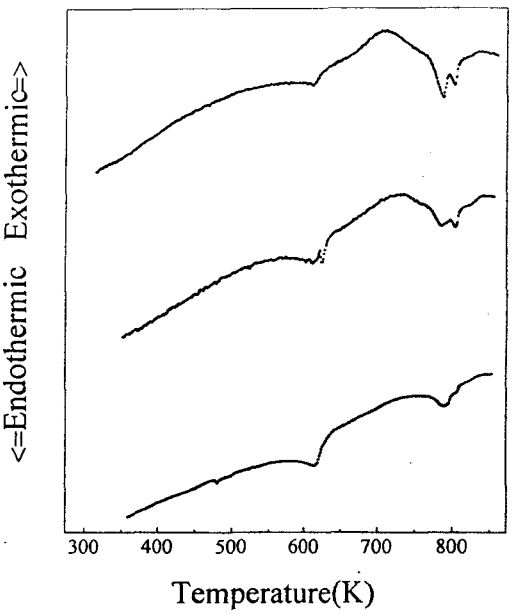


그림 7. 승온율에 따라 측정한 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe의 Differential scanning calorimeter 측정결과

Fig. 7. DSC result of Cu-17.25Zn-15Al-1Fe as a function of heating ratio.

에서 완만한 발열 피크가 나타나고 600K와 800K부근에서 흡열 피크가 나타났다. Ag를 첨가한 경우 승온율을 낮추더라도 뚜렷한 상전이 피크들을 구별할 수 없으나 Cu-17.25Zn-15Al의 경우와 비교하여 고온 모상의 규칙-불규칙 전이온도인 $T_{B2}$, $T_{L21}$은 각각 794K와 610K 임을 알 수 있다. 그림 7은 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe를 1123K에서 급냉시키고 승온율에 따라 측정한 DSC를 나타낸 것이다. 승온율을 높이면 석출변태에 의한 발열 피크의 크기는 감소하지만 전체적인 경계가 사라져버리는 경향이 발생하여 앞의 실험과 마찬가지로 Cu-17.25Zn-15Al의 경우와 비교하여 규칙-불규칙 전이온도인 $T_{B2}$, $T_{L21}$을 측정하면 각각 803K와 613K 임을 알 수 있다.

석출물의 발생 여부와 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 실험을 하여 그림 8에 나타내었다. J.Gui 등의 실험에 의하면 일정 온도에서 시효시간에 따라 $\beta$ 모상과 $\alpha$석출상의 강도는 변화 없으나, 쌍을 이룬 2개의피크들의 분리도를 나타내는 분리변수의 변화는 60분이면 포화되므로,[10] 충분한 열처리 효과를 얻기 위하여 시효시간을 1시간으로 하였다. 여기서 $\beta$상은 bcc구조이고 격자상수는 $a_\beta$=5.846±0.008이며, 마르텐사이트상을 monoclinic 구조이고 격자상수는 a=4.405±0.005, b=5.340±0.006, c=38.26±0.02, $\beta$=88.37도 라고 발표하였으며, $\alpha$상의 격자상수는 $a_\alpha$=3.680±0.005이다.[10~12]

그림 8(a)는, Cu-17.25Zn-15Al을 1123K에서 실온으로 급냉한 뒤 측정한 X-선 회절 스펙트럼이다. 물질내에서 공격자의 수는 통계역학적으로 $N_0 = Ne^{-E_f/kT}$로 주어져서 고온으로 갈수록 공격자가 많이 존재하고 고온에서 실온으로 급냉시키면 서냉시킨 경우에 상온에서 가지는 공격자보다 더 많은 수의 공격자를 포함한다. 본실험에서 사용한 시료는 상온 이하의 변태점을 가지는것들이며 상온에서 안정한 상은 마르텐사이트상이 아니지만 고온에서 실온으로 급냉시키면서 발생한 공격자 주변으로 응력이 집중되어 응력유기 마르텐사이트가 발생하였다.

그림 8(b), (c), (d)는 각각 373K, 473K, 573K에서 1시간 열처리 한 시료의 XRD 결과로 열처리 온도가 높아짐에 따라 ( $\bar{2}$010)M, (124)M과 (040)M 피크가 사라진다. 그림 8(e) 와 같이 공기 중에서 서냉시켰을때는 마르텐사이트상이 나타나지 않았고, $\beta$상과 1123K 에서 급냉시 억제되었던 석출이 발생하여 $\alpha$상, $\beta$상의 피크들이 크게 나타난 것으로 본 실험에서 사용한 조

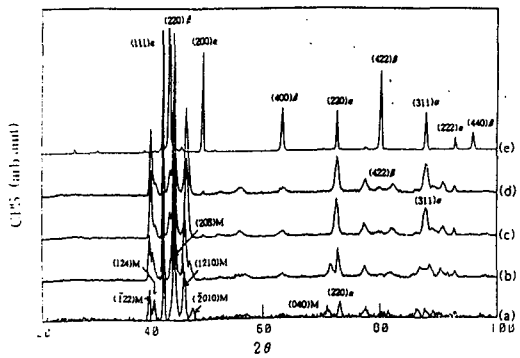

그림 8. Cu-17.25Zn-15Al의 XRD 결과.
(a) 1123K에서 급냉. (b) 373K에서 열처리.
(c) 473K에서 열처리. (d) 573K에서 열처리.
(e) 1123K에서 서냉.

Fig. 8. XRD result of Cu-17.25Zn-15Al.
(a) quenching at 1123K
(b) heat treatment at 373K
(c) heat treatment at 473K
(d) heat treatment at 573K
(e) slow cooling from 1123K

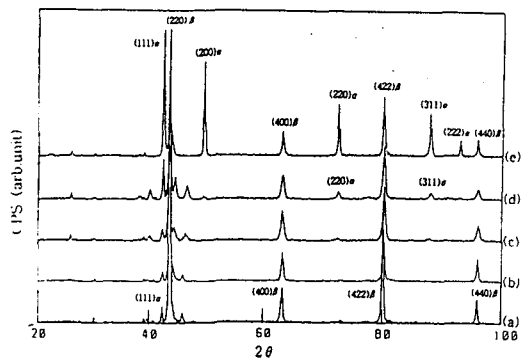

그림 9. Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 XRD 결과.
(a) 1123K에서 급냉. (b) 373K에서 열처리.
(c) 473K에서 열처리. (d) 573K에서 열처리.
(e) 1123K에서 서냉.

Fig. 9. XRD result of Cu-17.25Zn-15Al-1Ag
(a) quenching at 1123K
(b) heat treatment at 373K
(c) heat treatment at 473K
(d) heat treatment at 573K
(e) slow cooling from 1123K

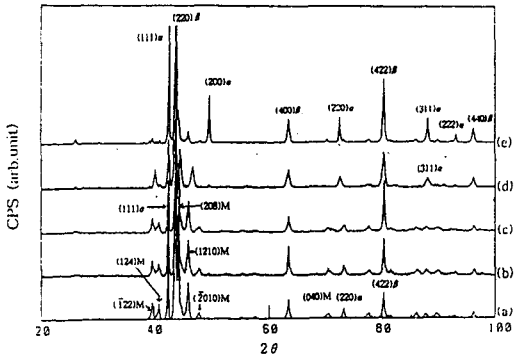

그림 10. Cu-17.25Zn-15Al-1Fe의 XRD 결과.
(a) 1123K에서 급냉. (b) 373K에서 열처리.
(c) 473K에서 열처리. (d) 573K에서 열처리.
(e) 1123K에서 서냉.

Fig. 10. XRD result of Cu-17.25Zn-15Al-1Fe
(a) quenching at 1123K
(b) heat treatment at 373K
(c) heat treatment at 473K
(d) heat treatment at 573K
(e) slow cooling from 1123K

성비의 시료의 경우 열처리에 의해 발생 가능한 석출상은 $\alpha$상임을 알 수 있다. 이와같이 X-선 회절실험을 통하여 1123K에서 급냉한 시료는 공격자를 많이 가짐을 알 수 있고, 573K 이하의 열처리에서는 마르텐사이트상이 감소하였고 석출물의 영향은 두드러지지 않으며 열처리에 의해 발생 가능한 석출물은 $\alpha$상임을 알 수 있다.

그림 9(a)는, Cu-17.25Zn-15Al-1Ag을 1123K에서 실온으로 급냉한 뒤 측정한 X-선 회절 스펙트럼으로 1123K에서의 급냉에 의해서 많은 마르텐사이트상이 나타난 그림 4의 Cu-17.25Zn-15Al와 달리 마르텐사이트상이 나타나지 않은것은 Ag첨가에 의한 응력 완화 현상으로서 Ag의 큰 변형능력[14]에 의해 마르텐사이트상을 발생시키는 공격자를 제거하여, 1123K에서 실온으로 급냉시에도 마르텐사이트상이 발생하지 않았다. 또한 그림 3의 637~1073K에서 급냉한 시료의 변태온도가 거의 일정한 것을 공격자를 제거하여 오스테나이트상의 안정성변화요인을 제거했기 때문이라고 설명할 수 있다. 그림 9(b), (c)는 각각 373K, 473K에서 1시간 열처리 한 시료의 XRD 결과로 열처리 온도의 증가에 따라 특별한 변화는 나타나지 않았으며, 그림 9 (d)는 573K에서 열

처리 한 시료의 XRD 결과이다. 이 그림에서 $\alpha$상의 (220), (311) 피크가 나타나기 시작하는 것으로 $\alpha$상의 석출물이 발생하기 시작하는 것을 알 수 있고, 1123K에서 서냉한 그림 5 (e)의 경우 $\alpha$상의 발달이 두드러진 것을 알 수 있다. 그림 10 은 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe를 앞의 실험과 동일한 방법으로 열처리한 뒤 측정한 X-선 회절 스펙트럼으로 1123K에서 실온으로 급냉한 시료의 경우 여러개의 마르텐사이트 상이 나타났으며 Fe를 첨가하지 않은 시료와 유사한 특성을 나타내었다.

이상의 실험결과를 종합하여 본 실험의 결과와 이전 실험자들에 의한 열처리에 따른 변태온도 변화의 원인을 분석해 보았다. 만약 급냉에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화가 열처리에 따른 석출물의 발생 때문이라고 한다면 열처리에 따른 $\alpha$상의 발생이 $\beta$상에서 Zn과 Al의 양을 증가시켜서 $M_s$점이 낮아진다. 그리고 마르텐사이트 변태를 발생시키는 $\beta$상의 양이 줄어들고 변태를 방해하는 $\alpha$상의 석출물이 증가하여 이력폭 ($M_s$-$M_f$, $A_s$-$A_f$)이 증가하게 된다. 그러나 석출물의 발생이 가장 두드러진 700K에서 급냉한 시료의 경우 오히려 마르텐사이트 변태온도가 증가하였고, 이력폭 ($M_s$-$M_f$, $A_s$-$A_f$)또한 석출물의 영향을 받지 않는 급냉온도 $T_Q$가 573K 이하인 경우에 비하여 크지 않았다. 그러므로, 열처리에 따른 마르텐사이트 변태온도 변화의 주요인은 석출물의 영향이라기 보다는, 열처리에 따른 모상에서의 구조변화 때문이라고 결론지을 수 있다. 즉, 그림 2에서 급냉온도 $T_{L21}$ 보다 약간 낮은 온도에서의 급냉은 마르텐사이트 변태온도를 낮추고, $T_{B2}$ 근방의 약간 낮은 온도에서의 급냉은 마르텐사이트 변태온도를 높인다. 이것으로 $L2_1$구조는 변태온도를 낮추고, B2구조는 변태온도를 증가시키는 것으로 생각된다. 그러나 Ag또는 Fe를 첨가하는 경우 무첨가 시료와는 조금 다른 특성을 나타내었는데 Ag를 첨가한 시료의 경우 그림 3의 573K에서 급냉시킨 시료의 전기저항 측정시 발생하는 Ms 점의 하강은, $L2_1$ 질서 과정 중의 급냉의 영향이며, 큰 이력 현상은 짧은 시간동안 발생한 (220)$\alpha$, (311)$\alpha$ 석출물의 영향으로 생각된다. 그리고 $T_{B2}$ 이상의 무질서 온도영역에서 급냉한 경우 변태온도가 거의 영향받지 않는 것은 Ag의 큰 변형능력에 기인한 응력완화 때문으로 해석된다. Fe를 첨가한 시료의 경우 전체적인 경향은 무첨가시료와 유사한 특성을 나타내었다. 이것은 Fe는 격자내부로 침투하는 능력이 뛰어난 Ag의 경우와는 달리 형상기억효과를 나타내는 $\beta$상의 상변태를 방해하는 구실밖에 하지 못하기 때문으로 생각된다.

## Ⅳ. 결 론

형상기억합금은 다른물질에서는 찾아볼 수 없는 큰 변위, 우수한 전기전도성 및 열에 민감한 특성으로 센서와 actuator의 기능을 동시에 수행할 수 있는 능력이 있다. 특히 Cu-Zn-Al 계열은 제조가 쉽고 싼가격으로 큰 매력을 지니고 있으나 변태온도의 정밀한 조절이 어려운점은 이 소재의 응용을 제한하고 있다. 본 실험에서는 정밀한 변태온도의 조절을 위하여 Cu-Zn-Al계열의 형상기억 합금에 Ag/Fe 불순물을 첨가하여 열처리에 의한 마르텐사이트 변태온도의 변화 특성을 연구하여 아래와 같은 결론에 도달하였다.

1. 1123K에서 급냉하여 용체화 처리시킨 Cu-17.25Zn-15Al인 형상기억합금의 마르텐사이트 변태온도 $M_s$, $M_f$, $A_s$, $A_f$는 각각 235K, 227K, 233K, 238K이고 고온 모상의 질서 무질서 전이 온도 $T_{B2}$, $T_{L21}$은 각각 809K, 610K이며 단일 $\beta$상을 가지는 공석반응 온도는 780K였다.

2. 1123K에서 급냉하여 용체화 처리시킨 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag인 형상기억합금의 마르텐사이트 변태온도 $M_s$, $M_f$, $A_s$, $A_f$는 각각 208K, 196K, 199K, 212K이고 고온 모상의 질서 무질서 전이 온도 $T_{B2}$, $T_{L21}$은 각각 794K, 610K이다.

3. 1123K에서 급냉하여 용체화 처리시킨 Cu-17.25Zn-15Al-1Fe인 형상기억합금의 마르텐사이트 변태온도 $M_s$, $M_f$, $A_s$, $A_f$는 각각 228K, 215K, 220K, 235K이고 고온 모상의 질서 무질서 전이 온도 $T_{B2}$, $T_{L21}$은 각각 803K, 613K이며 단일 $\beta$상을 가지는 공석반응 온도는 787K였다.

4. 열처리에 의한 마르텐사이트 변태 온도 변화의 주된 원인은 석출물의 형성에 의한 조성변화 보다는 모상자체의 변형에 의한 것으로 $L2_1$구조는 변태온도를 낮추고, B2구조는 변태온도를 증가시킨다.

5. 불순물의 첨가에 따라 마르텐사이트 변태 온도 변화 특성은 첨가한 불순물의 특성에 따라 서로 다른 특성을 나타낸다.

6. 1%의 Ag를 첨가하는 경우 1123K에서 급냉시킬 때 급냉중 공격자 제거에 의한 응력 완화 현상으로 XRD 측정시 마르텐사이트 피크가 발생하지 않았으며 $T_{B2}$ 이상의 온도에서 급냉시킬 때 일정한 마르텐사이

트 변태온도를 가진다. 또한 $\beta$상 이하의 온도에서 시효시키는 경우 이력폭이 두드러지게 커지는 것으로 마텐사이트 변태가 방해를 받는 것을 알 수 있다.

7. 1%의 Fe를 첨가시키는 경우 마텐사이트 변태를 발생시키는 $\beta$ 구조내에 변태를 방해하는 불순물로 작용하여 마텐사이트 변태 시작과 종료사이의 온도차인 이력폭이 약간씩 증가하였다.

8. 형상기억합금의 열처리를 통하여 정밀한 변태온도의 조절을 하려는 경우 Ag 또는 Fe의 불순물은 배제해야 하며 특히 Ag같은 침투력이 큰 원소의 경우 상대적으로 낮은 573K에서의 열처리서도 두드러진 형상기억효과 특성 저하요인이 발생되어 반드시 제거되어야 할 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌


[1] 鈴木雄一, 實用 形狀記憶合金, 李 根吉吉 金 龍洙 共譯, 機電硏究社 (1989).

[2] D.P.Dunne and N.F.Kennon, Metalls Forum, 4(3), 176 (1981).

[3] A.Planes and R.Romero, M.Ahlers, Acta metall, 35, 757 (1990).

[4] R.Rapacioli and M.Ahlers, Acta metall, 27, 777, (1979).

[5] M.Ahlers, Progress in Material Science, 30, 135 (1986).

[6] D.A.Poter, K.E.Easterling, Transformations in metals and alloy, (1994).

[7] 日本 金屬學會 編 금속 データブック, 개정 2판(丸善株式會社) (1984).

[8] A.Planes, L.Manosa and E.Vives, J.Phys.Condens Matter, 4553 (1992).

[9] M.Jurado, L.Manosa and A.Planes Physcal Review B, 48, 3540 (1993).

[10] J.Gui, C.Luo and H.zhang, Jouranal of material science, 25, 1675 (1990).

[11] G.Guenin, R.Pynn and D.Rios Jara, physical status solidi (a), 59, 553 (1980).

[12] J.Gui, Y.Cui and S.Xu, J.Phys.Condens Matter, 6, 4601 (1994).

[13] X.W.Zhou, T.Y.Hsu, Acta Metall, 39, 1045 (1991).

[14] S.R.Eliot, Physics of Amorphous Material, second edition, Longman Scientific & Technical (1990)


## 著 者 紹 介


**박 성 근**

『센서학회지 제6권 제1호』 논문97-6-1-08, p.62참조

현재 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정

**유 병 길**

1962년 5월 16일생. 1985년 2월 부산대학교 물리학과 졸업(학사), 1987년 8월 부산대학교 물리학과 졸업(석사), 1994년 2월 부산대학교 물리학과 졸업(박사), 현재 부산 교육대학교 과학교육과 교수.

**진 광 수**

1941년 9월 22일생. 1962년 부산대학교 수물학과(이학사), 1964년 부산대학교 대학원 물리학과(이학석사), 1976년 부산대학교 대학원 물리학과(이학박사), 1969년~현재 부산대학교 교수겸 공동실험실습관장. 주관심분야 : CuCl 양자구슬의 제작과 자성반도체 Cd1-xAxTe(A=Co, Mn, Fe, Ni, Zn) 단결정의 육성 및 그 광학적 특성.

**김 기 완**

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-01, p.8참조

현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수