

급랭된 CuAlNi 계 형상기억합금 리본 및 성형체의 시효특성
Ageing characteristics of the melt-spun ribbons and their compacts
in CuAlNi shape memory alloy

韓國機械研究院 崔永澤*, 柳鳳善

1. 서론

TiNi 계 합금에 비해 특성이 열악한 Cu 계 형상기억합금의 특성을 증대시키기 위해 급랭용고법과 첨가원소법을 복합적으로 적용하여 Melt-spinner에 의한 급랭용고리본의 제조와 성형체를 제조하여 Cu 계 형상기억합금의 특성증대의 기본적인 인자인 결정립크기의 개선효과와 동합금에서 열피로 특성을 간접적으로 알 수 있는 시효에 의한 특성변화를 고찰하여 적정의 합금설계방안 모색과 이를 통해 향후 실용화의 기초자료를 얻는 것을 목표로 하였다.

2. 실험방법

형상기억효과가 상온 이상에서 생성되는 조성을 목표로 봉상의 CuAlNiX계 모합금을 제조하여, Single-roll Melt Spinner(직경 300 mm Cu-Be roll)에서 석영관(orifice:1.2mm)에 모합금을 장입, 고주파유도용해 분사하여 폭 2-3 mm, 두께 15-40 μm 의 급랭용고리본을 제조하였다. 급랭용고 조건은 용해온도 1350°C, 전속도 50 m/sec, 석영관과 roll 간 gap 0.8 mm, 분사압력 0.5 kg/mm² 로 하였고, 조성에 따라 분사위치를 다소 조정하였다.

성형체는 vacuum hot press에서 진공도 약 10⁻³ torr, 온도 750°C, 성형압력 0.5 ton/cm²의 조건으로 graphite punch 와 die를 사용하여 cylinder(직경 25 mm) 형상의 성형체를 제조하였다. 형상기억합금의 열피로특성을 간접적으로 예측해 보기위해 급랭된 리본 및 성형체를 모상영역의 온도에서 시효처리하여 특성변화를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

급랭용고리본의 미세조직 및 결정립

급랭리본의 화학조성과 변태온도 분석결과는 Table 1 과 같이, 기본조성의 경우에는 상온이상이나, 합금첨가조성에서는 M_t 온도가 상온이하로 분석되었다. 합금원소를 첨가한 조성에서 변태온도가 낮은 이유는 급랭으로 첨가원소가 Cu, Al의 확산을 억제하기 때문에 급랭 후에도 규칙화가 완전히 되지 않는다는 이유 때문이다. 미세조직은 roll 접촉면으로 부터 발달한 전형적인 주상정조직이 관찰되었고, SAD pattern 상으로는 (121) 면을 쌍정면으로 하는 열탄성 마르텐사이트 조직이 관찰되었다. 한편, 미세조직상으로는 Ti 첨가조성의 리본에서는 주조시에 나타나는 석출물이 생성되지 않았는데 이것은 급랭에 의해 과포화고용된 것으로 판단된다. 반면 Zr, B 및 복합첨가조성에서는 10nm 정도 크기의 미세석출물이 관찰되었다.

급랭리본의 결정립크기는 5 μm 이하이고, 첨가원소의 효과도 관찰되었다. 한편 기본조성의 상은 martensite 상이고, 합금첨가조성에서는 모상(β_1)과 소량의 martensite 상이 혼합되어 있는 것으로 분석되었다.

급랭용고 리본의 시효 특성

급랭리본의 시효에 의한 경도 변화는 합금조성에 따라 다소의 차이는 있으나 시효온도 400°C에서는 약 10³ 초 후, 300°C에서는 약 10⁵ 초 후, 200°C에서는 10⁶ 초 후에 경도가 증가하였다. 한편, 시효온도 400°C에서 조성별 시효 시간에 따른 형상기억효과의 생성여부는 Ti, B, Zr 을 단독첨가한 경우에 보다 조기에 형상기억효과가 소멸되었고, 기본조성, Mn 첨가조성, 복합첨가 조성의 순서로 형상기억효과가 보다 오랫동안 지속됨을 관찰할 수 있었다. (Table 2)

이와 같은 경도증가현상과 형상기억효과의 소멸 등의 원인을 분석하기 위해 경도증가현상이 뚜렷한 400°C에서 시효처리한 시편에 대해 상구조 변화와 미세조직을 관찰하였다. 시효시간의 증가에 따라 리본은 (모상) \rightarrow (martensite상) \rightarrow (martensite상+r₂ 상) \rightarrow (a + r₂ 상)으로 상변태하는 것으로 분석되었다. 이것은 TEM으로 미세조직을 관찰한 결과에서의와 같이 형상기억효과가 소멸되기 시작하는 조건에서는 정방향의 r₂ 상이 석출되고, 시효시간이 더욱 증가하면 불규칙형상의 r₂ 상과 a상으로 변태하는 것과 일치하였다. 반면 복합첨가조성에서는 1.62x10⁴

초 시효 후에도 r_2 상의 생성이 거의 관찰되지 않았다. 즉, 동일한 시효조건에서도 복합첨가 조성의 리본에서는 대부분 martensite 상으로 잔존되어 있는 것으로 볼 때 가장 우수한 열피로 특성을 나타낼 것으로 사료된다.

성형체의 미세조직 및 결정립

용제화처리 (900°C X 25 min. + ice water quench) 한 성형체는 전반적으로 martensite 상과 모상의 혼합조직으로 구성되어 있고, 결정립 크기는 5--20 μm 로 급랭리본재보다는 다소 조대화되었으나, 주조재에 비해 훨씬 미세하며, 특히 복합첨가한 조성의 경우에는 평균 약 5 μm 로 가장 미세한 결정립을 나타내고 있다. 이것은 결정립 미세화 원소 첨가효과와 vacuum hot press 작업시 재결정에 의한 미세한 재결정립 생성효과로 판단된다.

성형체의 시효에 의한 특성변화

성형체는 급랭리본보다 다소 빠른 시간에 경도 증가 현상이 생성되었다. 이것을 미세조직과 상호 비교한 결과, Ti, B를 첨가한 조성에서는 보다 조기에 r_2 석출상이 나타나고, 2.1×10^3 초 후에는 많은 양의 r_2 상이 석출되나, 기본조성과 Mn, Zr 및 복합첨가 조성에서는 2.1×10^3 초 후에도 부분적으로 석출상이 나타나며, 기지나 결정립계보다는 리본간의 접합 부위에서 우선적으로 r_2 상이 석출하는 것으로 관찰되었다.

Mn 및 복합첨가 조성 합금에서 r_2 상의 석출이 불균일한 것을 고찰하기위해 리본간 접합계면부위(A)와 리본 기지부위(B)의 경도를 비교측정한 결과, Mn 첨가조성에서는 각각 300--315, 260--280, 복합첨가조성에서는 각각 300--320, 250--290 으로 측정되었다. 이 현상으로 볼 때 성형체 경우 r_2 상의 석출은 리본간 접합계면부위와 같은 결합부위에서 우선적으로 석출하여 기지 내로 확산되는 것으로 해석된다. 반면 Mn, Zr, 복합첨가조성의 경우에는 이러한 r_2 석출상의 생성과 확산성장이 지연되거나 억제되기 때문에 기지의 경도증가 현상이 거의 없는 것으로 사료된다. 이와 같은 점에서 볼 때 위와 같은 조성의 경우 급랭 리본상태에서도 형상기억효과가 오랫동안 지속된 것은 r_2 석출상의 생성과 확산이 억제되기 때문으로 사료된다.

3. 결론

- 급랭된 리본 상태에서 바로 형상기억효과가 생성됨
- 리본의 결정립은 약 5 μm 이하, 성형체는 5 -- 20 μm 로 주조재에 비해 훨씬 미세함
- 결정립 크기, 시효특성 등의 면에서 볼 때 복합첨가조성이 가장 우수함

Table 1 Transformation temperatures(°C) and chemical compositions(wt%) in the melt-spun ribbons

Alloys	Transformation temperature				Chemical compositions							
	Af	As	Ms	Mf	Cu	Al	Ni	Mn	Ti	Zr	B	
CuAlNi	107.6	76.8	78.2	43.8	82.5	13.3	4.03					
CuAlNiMn	44.6	32.5	17.4	- 1.4	81.8	13.0	3.92	0.87				
CuAlNiTi	-	60.2	18.3	-27.9	81.8	13.0	3.89		0.44			
CuAlNiZr	36.3	6.8	6.0	-23.4	82.1	13.2	3.89			0.37		
CuAlNiB	76.2	49.3	42.5	- 8.9	82.2	13.1	3.84				0.49	
CuAlNiZrTiB					81.6	13.2	3.85		0.55	0.35	0.22	

Table 2 Changes in the shape memory effect of aged melt-spun ribbons

Alloys	as RS	Aging time (sec) at 400C				
		3x10 ²	1.8x10 ³	3.6x10 ³	9x10 ³	1.62x10 ⁴
CuAlNi	o	o	o	x	x	-
CuAlNiMn	o	o	o	o	x	-
CuAlNiTi	o	o	>>	x	x	-
CuAlNiZr	o	o	>>	x	x	-
CuAlNiB	o	o	x	x	x	-
CuAlNiTiZrB	o	o	o	o	o	>>x

註: o: 형상기억효과 생성, >>:천이과정, x:변형부여불가(Fracture)