

형상기억합금의 열처리가 마르텐사이트 변태 온도에 미치는 영향

박성근 · 유병길* · 진광수** · 김기완

경북 대학교 전자공학과

*부산 교육대학교 과학 교육과

**부산 대학교 물리학과

The Influence of Heat Treatment on the Martensitic Transformation Temperature of Shape Memory Alloy.

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

Deptment of Electronics, Kyungpook National University, Daegu 702-701

*Department of Science Education, Pusan National University of Education, Pusan 611-736

**Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735

(1997년 2월 19일 받음, 1997년 5월 6일 최종 수정본 받음)

초 록 급냉온도에 따른 전기 저항 측정으로 Cu-17.25Zn-15Al 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag 형상기억합금의 열처리에 의한 마르텐사이트 변태온도의 영향을 연구하였다. DSC 측정으로 고온 모상에서의 상전이 온도와 종류를 구별하였고 XRD 측정으로 구조 변화를 연구하였다. 그리고 열처리에 의한 온도 변화의 원인을 연구하였다.

Cu-17.25Zn-15Al 합금에서 고온 모상의 규칙-불규칙 전이온도인 T_{B2} , T_{L21} 은 각각 809K와 610K였다. CuZnAl의 경우 T_{B2} 근방에서의 급냉은 마르텐사이트 변태온도를 높이지만 T_{L21} 근방에서의 급냉은 마르텐사이트 변태온도를 낮춘다. 실험결과 열처리에 따른 상전이온도 변화의 원인은 석출물의 형성이라기 보다는 급냉전의 모상의 구조에 가장 큰 영향을 받는다.

Abstract The influence of heat treatment on the martensitic transformation temperature in a Cu-17.25Zn-15Al and Cu-17.25Zn-15Al-1Ag shape memory alloy was investigated using electrical resistivity as a function of quenching temperature. Order-disorder phase transition temperatures were measured by DSC and structural changes were studied with XRD. And then the reason of transition temperature change caused by thermal treatment was investigated.

For the Cu-17.25Zn-15Al shape memory alloy, the order-disorder phase transition temperature, T_{B2} and T_{L21} was 809K and 610K, respectively. In case of CuZnAl alloy, 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. As a result of these experiments, temperature change has been mainly attributed to parent phase structure rather than formation of precipitation.

1. 서 론

일반적인 금속은 탄성 한계 이상의 힘을 받으면 영원히 변형되지만, 형상기억합금은 변형을 받은 뒤 열을 가하면 변형되기 전의 모습으로 회복된다. 형상기억합금은 형상기억효과와 의탄성(Pseudo-elasticity), 고감쇄용량(high damping capacity)과 같은 독특한 성질을 나타내므로 공업적으로 광범위하게 응용할 수 있는 소재이다. 본 실험에서 사용한 Cu 계열 형상기억 합금은 Ti-Ni 계열에 비해서 강도, 안정성, 수명 등에서 뒤떨어지지만, 제조 원가가 싸이점이 있고 Ti-Ni보다 열전도율이 8배나 크므로 그 만큼 응답 속도에서도 유리하다.

마르텐사이트 변태 온도는 합금의 조성, 급냉 시킬 때의 온도, annealing 시간 등의 열처리 법에 따라 달라지게 되며 시효, 열사이클을 반복 수행하면 달라진다^{1,2)}. 형상기억 효과를 나타내는 마르텐사이트 변태는 열적으로나 외부 응

력으로 유기될 수 있고 질서 bcc 즉 β -상 matrix인 모상에서 발생하며, β 상에 존재하는 장범위 규칙을 이어 받기 때문에 변태 이전의 모상의 구조가 마르텐사이트상에 영향을 미치게 된다^{3,4)}.

A. Planes와 R. Rapacioli는 Cu-20Zn-14Al(at%), Cu-15.8Zn-16.1Al(at%)인 조성의 형상기억합금을 다른 온도에서 급냉시킬 때 마르텐사이트 변태온도의 변화를 연구하였다^{3,4)}. 이들이 이러한 조성비의 합금을 선택한 것은 이 합금들은 마르텐사이트 변태온도가 180K근방으로 실험적으로 측정이 용이하고 Hume-Rothery 규칙에 따라 열처리 하더라도 분해되지 않는 단일 β 상 합금을 얻을 수 있는 조건인 전자농도 1.48 근처의 성분을 가지고 있기 때문이다⁴⁾.

본 연구에서는 시료로서 마르텐사이트 변태온도가 230K 근방이고 1.48근처의 전자농도 1.4725를 가지는 형상기억 합금 단결정 Cu-17.25Zn-15Al의 열처리에 따른 마르텐

사이트 변태온도의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

Bridgman법으로 성장시킨 형상기억합금 단결정 Cu-17.25Zn-15Al 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 열처리에 따른 변태온도의 영향을 알아보기 위한 실험을 하였다. 열처리에 따른 모상의 변화에 의한 마르텐사이트 변태온도의 변화는 석출물, 모상의 불규칙화, 마르텐사이트의 안정화등 여러가지로 복합적인 영향을 받는다고 알려져 있다. 본 실험에서는 373 1123K의 급냉온도 TQ로 열처리한 시료의 전기저항을 측정하여 마르텐사이트 변태온도를 결정하고, DSC를 사용하여 고온 모상에서 발생하는 상전이를 구분하고 규칙-불규칙 전이온도를 측정하였다. 그리고 X-선 회절실험으로 열처리에 따른 구조의 변화를 조사하였다. 이 결과를 종합하여 열처리에 의한 마르텐사이트 변태온도 변화의 원인을 분석하였다.

형상 기억합금을 마르텐사이트 상전이 온도 이하로 냉각시키면 저항이 떨어지는 일반 금속과는 달리 cubic 구조의 모상에서 monoclinic 구조의 마르텐사이트상으로 상전이하면서 저항값이 증가한다. 이러한 특성을 이용하여 전기비저항 측정으로 마르텐사이트 상전이 온도를 결정하였다.

시료를 다이아몬드 저속절단기로 ~1.1×2.25×8 10mm³이 되도록 잘라서 그 양단에 구리선을 점용접(Miller MSW-42, USA) 한후 current source(Keithley 224, USA)로 전류를 흘리고, nanovoltmeter(Keithley 182, USA)를 사용하여 시료의 양단에 걸리는 전압을 측정하는 일반 4단자법으로 저항값을 계산하였다.

본 실험에서 사용된 시료는 실온 이하의 마르텐사이트 변태온도를 가지므로, 그림 1의 측정장치 개략도와 같이 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 β상을 실온

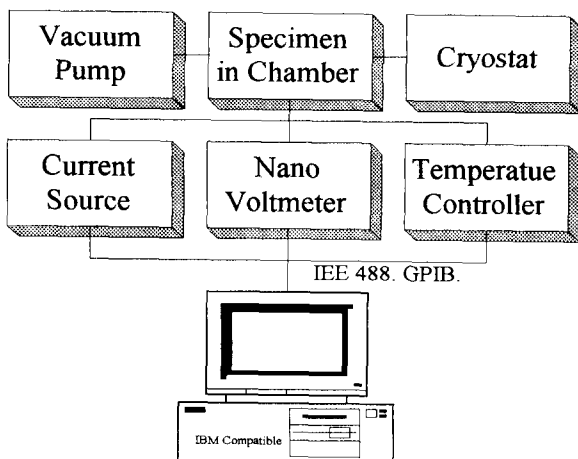


Fig. 1. Schematic of electric resistivity measurement facility.

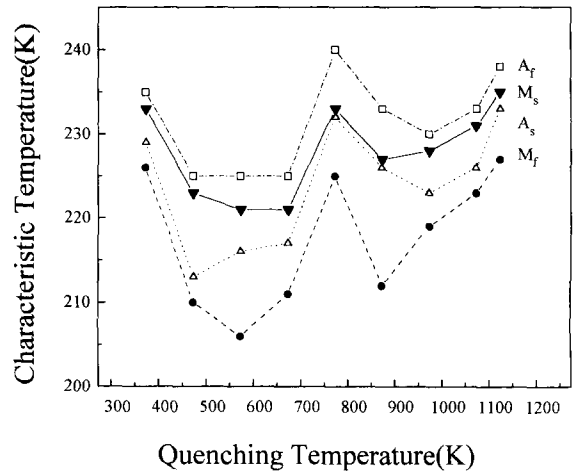


Fig. 2. Martensitic transformation temperature of Cu-17.25Zn-15Al as a function of quenching temperature.

에 고정시킨 시료와 서냉하여 실온에서 안정한 상을 유지한 시료를 준비하였다. 승온율에 따라 5K/min, 10K/min, 20K/min으로 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Seiko, Japan)를 측정하여 고온 모상의 상전이점 및 상전이종류를 알아 보았다.

수직 Bridgman 법으로 성장시킨 단결정을 분말로 만든 후 1123K 에서 급냉 열처리하여 β상을 고정시킨 시료를 사용하였고, 열처리에 따른 시료 구조의 변화를 XRD (Rigaku)분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu-17.25Zn-15Al의 열처리에 따른 변태온도의 변화

850℃에서 β화 처리한 후 원하는 온도 TQ에서 5분 동안 유지한 후 실온의 물로 급냉한 시료를 사용하여 급냉 온도에 따른 전기 저항을 측정하였다. 전기 저항 측정에 의한 마르텐사이트 변태 온도들(M_s, M_f, A_s, A_f)은 비저항이 선형성을 나타내는 직선들의 교점을 선택하였다.

그림 2는 급냉온도 TQ=373 1123K에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리에 따른 변태온도(M_s, M_f, A_s, A_f)는 TQ가 373K에서 573K까지 낮아지다가 다시 773K까지 증가하였다. 또 973K까지 감소하다가 1123K까지 다시 증가한다. 이와 같은 열처리에 따른 변태온도 변화는 β상에 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 전이 속도가 빠른 반면, 석출 변태의 경우 모상의 조성과 다른 조성을 가지는 상을 형성하므로 장범위 확산이 필요하여 변태속도가 느리다.^{1, 6)}

그림 3는 Cu-17.25Zn-15Al을 1123K에서 급냉시키고

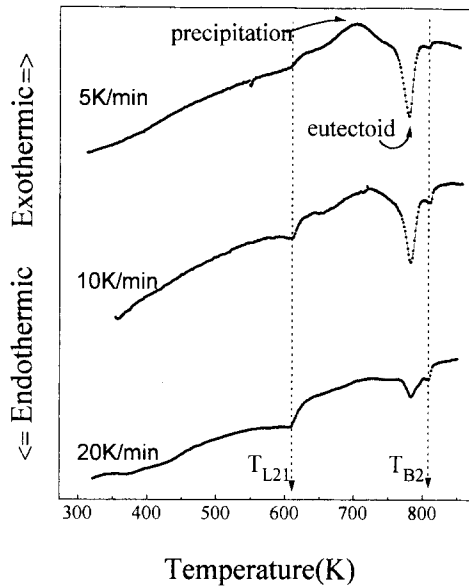


Fig. 3. DSC result of Cu-17.25Zn-15Al as a function of heating ratio.

승온율에 따라 측정된 DSC를 나타낸것으로, 승온율 5/min 일때 700K부근의 완만한 발열 피크는 10/min, 20/min으로 승온율을 높이면 없어지므로, 이것은 β 상에서 급냉하여 급냉중 억제된 α 상이 온도가 높아짐에 따라 발생하는 석출 과정이다. 또 780K 영역의 큰 흡열피크 역시 승온율을 높이면 점점 감소한다. 이것도 승온중 에 발생한 α 상이 β 상으로 흡수되면서 발생하는 것으로 승온율을 높이면 억제되는 석출 과정이다. 반면에 승온율을 높이면 더욱 두드러지는 610K와 809K의 피크는, 규칙-불규칙 상전이 피크임을 알 수 있다. Cu 계열의 형상기억 합금은 고온 모상에서 조성에 따라 $A2 \rightarrow B2$, $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L2_1$ or $DO3$ 로 규칙-불규칙 상전이가 일어난다고⁵⁾ 알려져 있으며, 여기서 DO_3 구조는 금속간 화합물 Fe_3Al 구조가 원형이고 $L2_1$ 구조는 Cu_2MnAl 이 원형이다⁷⁾. 그리고 최근의 중성자 산란실험으로 $Cu_x-Zn_{1-x}-Al_z(0.6 < x < 0.7)$ 인 조성에서의 규칙-불규칙 상전이는 $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L2_1$ 으로 밝혀졌으므로⁸⁾ 610K(T_{L21})와 809K(T_{B2})에서의 피크는 각각 규칙-불규칙 상전이에 의한것임을 알 수 있다.

석출물의 발생 여부와 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 실험을 하여 그림 3에 나타내었다. J.Gui 등의 실험에 의하면 일정 온도에서 시효시간에 따라 β 모상과 α 석출상의 강도는 변화 없으나, 쌍을 이룬 2개의 피크들의 분리도를 나타내는 분리변수의 변화는 60분이면 포화되므로¹⁰⁾, 충분한 열처리 효과를 얻기 위하여 시효시간을 1시간 으로 하였다. 여기서 β 상은 bcc구조이고 격자상수는 $a\beta = 5.846 \pm 0.008$ 이며, 마르텐사이트 상을 monoclinic 구조이고 격자상수는 $a = 4.405 \pm 0.005$, $b = 5.340 \pm 0.006$, $c = 38.26 \pm 0.02$, $\beta = 88.37^\circ$ 라고 발표하였으며, α 상의 격자상수는 $a\alpha = 3.680 \pm 0.005$ 이다^{10~12)}.

그림 4(a)는, Cu-17.25Zn-15Al을 1123K에서 실온으로 급냉한 뒤 측정된 X-선 회절 스펙트럼으로, 많은 마르

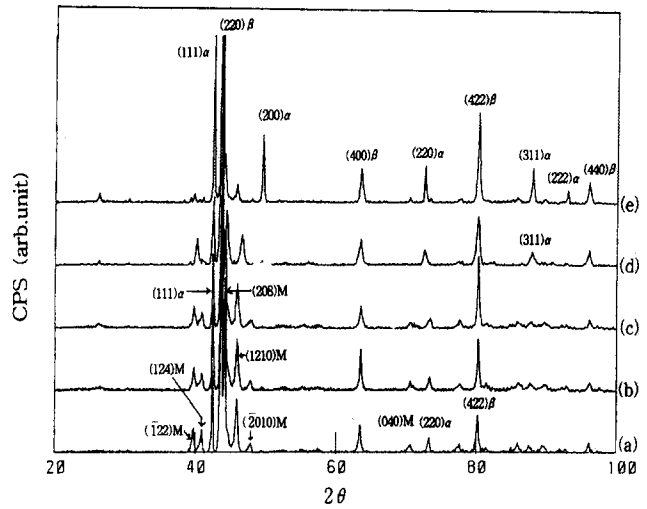


Fig. 4. XRD result of Cu-17.25Zn-15Al. (a) quenching at 1123K. (b) heat treatment at 373K. (c) heat treatment at 473K. (d) heat treatment. at 573K. (e) slow cooling from 1123K.

텐사이트 피크들은 급냉시 만들어진 공격자주변에 급격한 체적변화에 기인한 응력이 집중되어 응력유기 마르텐사이트 변태한 것으로 급냉시 많은 공격자가 만들어짐을 알 수 있다.

그림 4(b), (c), (d)는 각각 373K, 473K, 573K에서 1시간 열처리 한 시료의 XRD 결과로 열처리 온도가 높아짐에 따라 $(\bar{2}010)M$, $(124)M$ 과 $(040)M$ 피크가 사라진다.

그림 4(e)와 같이 공기 중에서 서냉시켰을때는 마르텐사이트상이 나타나지 않았고, β 상과 1123K 에서 급냉시 억제되었던 석출물 발생하여 α 상, β 상의 피크들이 크게 나타난 것으로 열처리에 의해 발생 가능한 석출상은 α 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 α 상임을 알 수 있다.

급냉에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화가 열처리에 따른 석출물의 발생 때문이라고 한다면 이전의 다른 실험자들이 보고한 실험식 $M_s = 2686 - 64(X_{Zn} + kX_{Al})$, $M_s = 2559.4 - 64.6X_{Zn} - 80.3X_{Al}$ ^{4,13)} 등에서 예측한 바와 같이 열처리에 따른 α 상의 발생으로 β 상에서 Cu에 비하여 Zn과 Al의 양을 증가시켜서 M_s 점이 낮아진다. 그리고 마르텐사이트 변태를 발생시키는 β 상의 양이 줄어들고 변태를 방해하는 α 상의 석출물이 증가하여 이력폭($M_s - M_f$, $A_s - A_f$)이 증가하게 된다. 그러나 석출물의 발생이 가장 두드러진 700K에서 급냉한 시료의 경우 실험식에 의한 예측처럼 내려가지 않고 오히려 마르텐사이트 변태온도가 증가하였고, 이력폭($M_s - M_f$, $A_s - A_f$) 또한 석출물의 영향을 받지 않는 급냉온도 TQ가 573K 이하인 경우에 비하여 크지 않았다. 그러므로, 석출물의 영향이 열처리에 따른 마르텐사이트 변태온도

변화의 주요 요인이 아니라기 보다는, 변태온도 변화의 주요한 원인은 열처리에 따른 모상에서의 구조변화 때문이고, 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, $B2$ 구조는 변태온도를 증가시키는 것으로 생각된다. 이 그림에서 T_{B2} 이상의 무질서 bcc 구조를 나타내는 온도인 T_Q 가 1123K부터 T_Q 가 973K 사이의 급냉온도에서 변태온도의 감소는 급냉중 발생한 공격자 농도의 감소 때문으로 공격자는 총밀리기 변형인 마르텐사이트 변태를 쉽게 유도하여 공격자 농도의 감소는 변태에 더 많은 에너지를 요구하기 때문이다.

Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 열처리에 따른 변태온도의 변화

그림 5는 급냉온도 $T_Q=373K \sim 1123K$ 에 따른 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 변태온도(M_s, M_f, A_s, A_f)는 $T_Q=373K$ 에서 573K까지 낮아지다가, 673K까지 증가하고, 1073K까지 거의 일정하다가 1123K에서 다시 낮아진다. 급냉온도 773K 영역에서 M_s 점이 상승하는 Cu-17.25Zn-15Al의 경우와 달리, 이 온도에서 특이한 변화는 없었으며 오히려 약간 감소하는 것으로 나타났으나, 이것은 2~3°C의 실험적 오차를 감안할때 큰 변화라고는 볼 수 없다고 생각한다. 이러한 변화의 원인을 알아보기 위하여, DSC 측정으로, 고온 오스테나이트상에서의 상전이를 알아보았다.

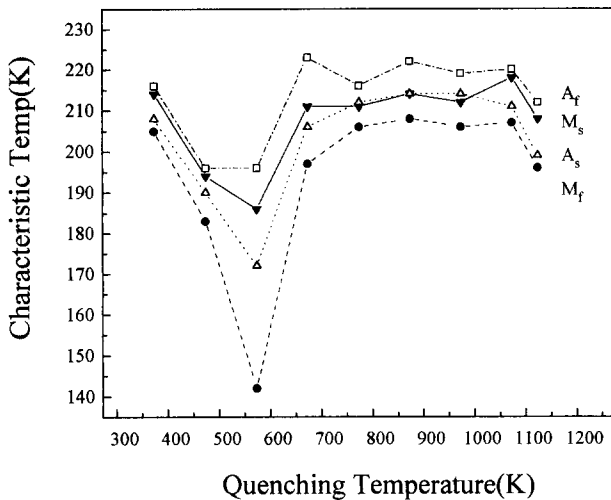


Fig. 5. Martensitic transformation temperature of Cu-17.25Zn-15Al-1Ag as a function of quenching temperature.

그림 6은 1123K에서 급냉한 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag의 DSC를 측정된 그림이다. 승온율을 5K/min로 측정했을 때 720K 부근에서 완만한 발열 피크가 나타나고 600K와 800K 부근에서 흡열 피크가 나타났다. Ag의 첨가로 인하여 승온율을 올리더라도 뚜렷한 상전이 피크들을 구별할 수 없으나 Cu-17.25Zn-15Al의 경우와 비교하여 고온 모상의 규칙-불규칙 전이온도인 T_{B2} , T_{L21} 은 각각 794K와

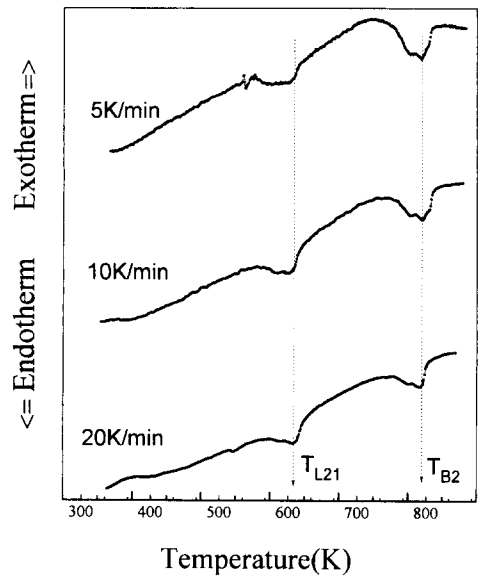


Fig. 6. DSC result of Cu-17.25Zn-15Al-1Ag as a function of heating ratio.

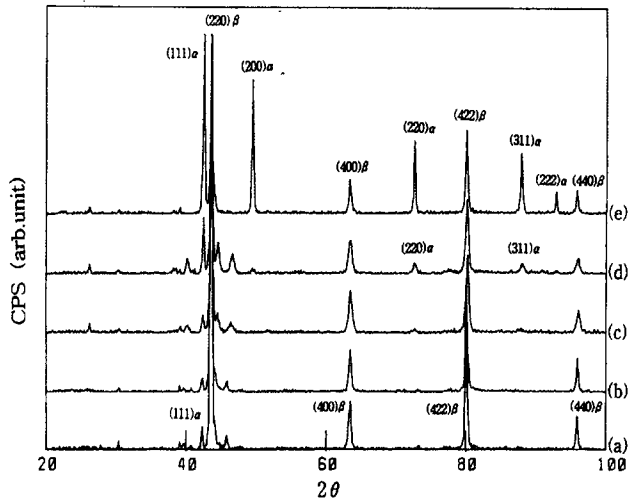


Fig. 7. XRD result of Cu-17.25Zn-15Al-1Ag. (a) quenching at 1123K. (b) heat treatment at 373K. (c) heat treatment at 473K. (d) heat treatment at 573K. (e) slow cooling from 1123K.

610K 근방임을 알 수 있다. 그림 5에서 T_Q 가 573K일 때 변태온도가 감소하는 것은 $L2_1$ 구조의 영향으로 생각되며, $B2$ 구조의 영향은 크게 나타나지 않았다. T_Q 가 573K에서 이력폭의 증가하는 것은 이 온도 영역에서 나타나는 석출물 때문으로 생각되어 열처리에 따른 X-선 회절실험으로 이 시료의 구조변화를 확인하였다.

그림 7(a)는, Cu-17.25Zn-15Al-1Ag를 1123K에서 실온으로 급냉한 뒤 측정된 X-선 회절 스펙트럼으로, 급냉에 의해서 많은 마르텐사이트상이 나타난 그림 4의 Cu-17.25Zn-15Al과 달리 마르텐사이트상이 나타나지 않은 것은 Ag첨가에 의한 응력 완화 현상으로서 Ag의 큰 변형능력⁽⁴⁾에 의해 마르텐사이트상을 발생시키는 공격자를 제거하여, 1123K에서 실온으로 급냉시에도 마르텐사이트상이

발생하지 않았다. 또한 그림 5의 637~1073K에서 급냉한 시료의 변태온도가 거의 일정한 것을 공격자를 제거하여 오스테나이트상의 안정성변화요인을 제거했기 때문이라고 설명할 수 있다.

그림 5 (b), (c)는 각각 373K, 473K에서 1시간 열처리 한 시료의 XRD 결과로 열처리 온도의 증가에 따라 특별한 변화는 나타나지 않았으며, 그림 5 (d)는 573K에서 열처리 한 시료의 XRD 결과로 (220) α , (311) α 상이 나타나기 시작했으며 1123K에서 서냉한 경우 그림 5(e)의 경우 α 상의 발달이 두드러진 것을 알 수 있다.

위의 실험결과를 종합할 때 그림 5의 573K에서 급냉시킨 시료의 전기저항 측정시 발생하는 Ms 점의 하강은, L2₁ 질서 과정 중의 급냉의 영향이며, 큰 이력 현상은 짧은 시간동안 발생한 (220) α , (311) α 석출물의 영향으로 생각된다. 그리고 T_{B2} 이상의 무질서 온도영역에서 급냉한 경우 변태온도가 거의 영향받지 않는 것은 Ag의 큰 변형능력에 기인한 응력완화 때문으로 해석된다.

4. 결 론

Cu-17.25Zn-15Al 및 Cu-17.25Zn-15Al-1Ag 형상기억합금을 373~1123K의 범위에서 급냉 열처리 하여 전기 저항으로 마르텐사이트 변태온도의 변화를 측정하고 DSC와 XRD로 고온 모상의 구조 및 상전이 온도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

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

3) 열처리에 의한 마르텐사이트 변태 온도 변화의 주된 원인은 석출물의 형성에 의한 조성변화 보다는 모상자체의 변형에 의한 것으로 L2₁구조는 변태온도를 낮추고, B2구조는 변태온도를 증가시킨다.

4) TB2 이상의 온도에서 급냉시킬 때 T_Q가 1123K일 때 보다 더 낮은 T_Q에서 급냉한 경우 공격자 농도가 감소하여 모상을 안정시키게 되어 더 낮은 마르텐사이트 변태온도를 가진다.

5) 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 마르텐사이트 변태온도를 가진다.

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, *Metals 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 데이터북, 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 *Physical Review B*, 48, 3540 (1993).
10. J.Gui, C.Luo and H.zhang, *Journal 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)