

Cu-Zr이원계 합금에서 화학조성 및 열싸이클링에 따른 마르텐사이트변태 특성의 열분석학적 연구

장우양, J. van Humbeeck*, 조민성**, 이재현***, 이영수, 강조원, 곽사호

조선대학교 공과대학 금속공학과

*카톨릭루벤대학 재료·금속공학과

**금호건설 고속사업부 부품사업팀

***조선대학교 공업전문대학 금속과

A Calorimetric Study on the Martensitic Transformation Characteristics
with Chemical Composition and Thermal Cycling in Cu-Zr Binary Alloys

W.Y. Jang, J. van Humbeeck*, M.S. Jo**, J.H. Lee***, Y.S. Lee, J.W. Kang, S.H. Gwak

Dept. of Metallurgical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

*Dept. of Met. & Mater., K.U. Leuven de Croylaan 2, 3001 Heverlee, Belgium

**Kumho Construction & Engineering Inc., Seoul 137-130

***Dept. of Metallurgy, Chosun Technical Junior College, Kwangju 501-140

ABSTRACT

The effects of chemical composition and thermal cycling on the martensitic transformation characteristics in Cu-rich, equiatomic and Zr-rich CuZr binary alloys have been studied by calorimetry. Only martensite could be indentified in equiatomic $\text{Cu}_{49.9}\text{Zr}_{50.1}$ alloy, while $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ and CuZr_2 intermetallic compounds as well as martensite were formed by rapid cooling from the melts in Cu-rich $\text{Cu}_{52.2}\text{Zr}_{47.5}$ alloy and Zr-rich $\text{Cu}_{48.4}\text{Zr}_{51.6}$ alloy, respectively. The M_s temperature of $\text{Cu}_{49.9}\text{Zr}_{50.1}$ was 156°C but those of $\text{Cu}_{52.2}\text{Zr}_{47.5}$ and $\text{Cu}_{48.4}\text{Zr}_{51.6}$ alloys, being 109°C and 138°C , were lower than that of equiatomic $\text{Cu}_{49.9}\text{Zr}_{50.1}$ alloy. In all the alloys, the M_s temperature has fallen but the A_s temperature has risen, resulting in widening of the transformation hysteresis with thermal cycling. The anomalous characteristics in the transformation temperature are due to the presence of the intermetallic compounds *i.e.* $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ and CuZr_2 formed by an eutectoid reaction during thermal cycling in the temperature range between $-100^\circ\text{C} < T_c < 400^\circ\text{C}$.

1. 서 론

형상기억합금에 대한 연구는 주로 (1) 전기·전자부품분야, 의료용 소재 및 산업부품 등에 응용되고 있

는 Ni-Ti-X계, Cu계(결정립 미세화된 Cu-Zn-Al-X계 및 Cu-Al-Ni-Ti-Mn계) 또는 Fe계(Fe-Mn-Si계 및 Fe-Cr-Ni계) 등의 변태특성, 시효, 싸이클링 및 기억능의 개선¹⁻³⁾ (2) 이들 합금의 제조방법

또는 응용에 따른 기억소자의 설계, 용접성 및 내식성 문제⁴⁻⁵⁾ (3) 고온용 형상기억합금 개발에 관한 연구⁶⁻⁹⁾ 등으로 대별할 수 있다. 이 중 기존합금의 낮은 형상회복온도($<150^{\circ}\text{C}$)로 인하여 응용에 제한을 가져왔던 이유로 주목되고 있는 고온용 형상기억합금에 대한 연구는 형상기억합금의 새로운 수요창출에 대한 기대때문에 많은 관심이 고조되고 있다.

현재 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 이상에서 형상기억효과를 나타내고 고온에서 변태특성이 안정한 고온용 합금으로서 고려되고 있는 합금계는 Ti-Pd계 또는 Ti-Pt계 합금과 Ni-Al계 합금 등을 들 수 있다. 그러나 Ti-Pd계 또는 Ti-Pt계 합금은 기억능이 우수하기는 하나 Pd 또는 Pt와 같은 고가의 원소들을 함유하게 되어 Nb, V 및 Ta 등과 같은 제3원소의 치환이 불가피한 것으로 보고⁶⁾되고 있고 Ni-Al계 합금에서는 취성 또는 기억능 등이 실용화에 대한 장애요인으로 지적되고 있다.⁸⁾

한편, 이러한 연구와 병행하여 최근 Koval 등⁹⁾은 CuZr금속간화합물에서의 형상기억효과를 보고한 바 있으며 이 합금계 역시 역변태온도가 300°C 이상으로 높기 때문에 고온용 합금으로서의 가능성을 제시하고 있다. 그러나 Cu 및 Zr의 상대적인 고용도는 극히 낮기 때문에 전 조성범위에 걸쳐 Cu_3Zr_2 , Cu_8Zr_3 , $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_7$, CuZr 및 CuZr_2 등과 같은 금속간화합물을 형성하는 Cu-Zr계 합금에 대한 연구는 주로 EPMA분석 및 전기저항측정 등에 의한 중간상의 확인 또는 이의 화학조성 등과 같은 상태도에 대한 연구와 또한 비정질 Zr-rich조성에서 나타나는 초전도 현상과 관련하여 금속계 초전도체로서 T_c 온도(결정화온도)에 미치는 화학조성 및 불순물의 영향 등에 관한 연구에 국한되어 왔다.¹⁰⁻¹²⁾

따라서 Cu-Zr계 합금이 고온용 형상기억합금으로서 실용화되기 위해서는 본질적으로 모상 \leftrightarrow 마르텐사이트변태 기구 및 마르텐사이트의 구조와 이에 따른 형상기억효과의 발현기구, 열사이클링 온도 및 횟수, 고온에서의 시효 등에 따른 제2상의 석출, 가공성, 내식성 및 형상기억효과와 관련된 형상 회복용력, 형

상회복 스트레인 등에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 Cu-Zr계 고온용 형상기억합금을 개발하기 위한 기초적인 연구로서 Cu 과잉 조성, 등원자 조성 및 Zr 과잉 조성의 CuZr이원계 합금의 미세조직의 변화를 조사하였다. 또한 이들 합금에서 합금조성에 따른 변태특성 즉, 변태온도, 변태히스테리시스 및 heat flow 변화를 조사하였으며 특히 실용상 중요한 열사이클링 조건에 따른 변태특성 및 미세조직의 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 합금설계 및 용해

Cu-Zr이원계 합금 평형상태도를 참조하여 Cu과잉 조성인 $\text{Cu}_{52}\text{Zr}_{48}$ 합금, 등원자 조성인 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 합금 및 Zr 과잉 조성인 $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$ 합금을 목표조성으로 설정하였다. 고순도($99.99+\%$)의 전해 Cu 및 iodide Zr을 사용하여 Ar 분위기에서 진공 아르곤용해에서 목표조성을 갖는 이원계 CuZr 합금을 용해하였으며 합금의 균질화를 위해 6회 재용해를 실시하였다. 용해가 끝난 후 용탕은 공석반응을 억제하기 위하여 수냉 동계 주형에 주입하여 급랭하였다. ICP를 이용하여 합금의 화학조성을 분석하였으며 그 결과는 Table 1과 같다.

Table. 1 Chemical composition of Cu-rich, equiatomic and Zr-rich CuZr binary alloys investigated in this study(at%)

Alloy	Cu	Zr
52CZ	52.5	47.5
50CZ	49.9	50.1
48CZ	48.4	51.6

2.2 미세조직 관찰 및 EDS 분석

미세조직 관찰을 위하여 다이몬드 페이스트($1\mu\text{m}$ 및 $0.3\mu\text{m}$)와 SiC($0.05\mu\text{m}$)분말을 사용하여 최종연마

하였으며 HNO₃, HF, 글리세롤 및 증류수의 혼합용액에 침지하여 10~20초간 부식시킨 후 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 합금의 미세조직을 관찰하였다. 또한 EDS를 이용하여 기지조직 및 석출물의 화학조성을 분석하였다.

2.3 열분석 실험

시차주사열량계를 이용하여 가열 및 냉각에 따른 합금의 열분석실험을 하였다. 시료는 저속 다이아몬드 절단기로 두께 0.7 μ m가 되도록 절단하였으며 측정시료의 무게는 100mg이었다. 소정의 온도구간에서 10 $^{\circ}$ C/min로 가열 및 냉각시키면서 변태에 따른 열분석 곡선을 얻었으며 이로부터 변태온도(M_s , M_f , A_s 및 A_f 온도), 변태 히스테리시스, 정변태 및 역변태에 따른 heat flow의 변화를 조사하였다.

2.4 열싸이클링 시험

열싸이클링에 따른 변태특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계를 이용하여 열싸이클링 시험을 하였다. 100mg의 무게를 갖는 시료를 준비하여 합금조성, 열싸이클링 온도구간 및 열싸이클링 수의 영향 등에 대해서 조사하였다. 열싸이클링 온도범위는 정변태(forward transformation) 및 역변태(reverse transformation) 완료온도인 M_f 및 A_s 온도보다 100 $^{\circ}$ C 이하 또는 이상인 -100° C < T_c < 400 $^{\circ}$ C, -100° C < T_c < 450 $^{\circ}$ C 및 -100° C < T_c < 500 $^{\circ}$ C이었으며 합금조성, 열싸이클링 온도구간 및 열싸이클링 수에 따른 변태온도, 변태 히스테리시스 및 heat flow 변화를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 특성

Cu과잉 조성, 등원자 조성 및 Zr과잉 조성인 합금 52CZ, 50CZ 및 48CZ를 각각 용탕으로부터 급랭하였을 때 미세조직은 Fig. 1과 같다. Cu과잉 조성인 합금 52CZ의 미세조직을 나타낸 Fig. 1(a)의 경우

기지 내에는 망상의 제2상이 석출되어 있었으며 망상 내부에서는 급랭에 의한 마르텐사이트가 관찰되었다. 한편 등원자 조성인 합금 50CZ에서는 Fig. 1(b)와 같이 마르텐사이트외에 석출물은 거의 관찰되지 않았다. 그러나 Fig. 1(c)에서와 같이 Zr과잉 조성인 합금 48CZ 역시 합금 52CZ와 morphology는 같지 않으나 마르텐사이트 기지 내에 석출물이 관찰되었다.

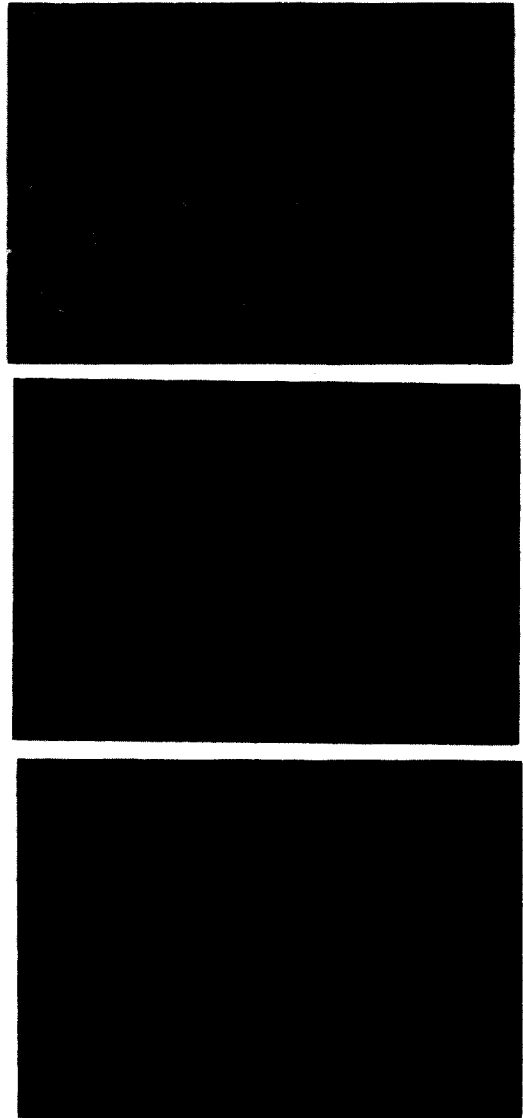


Fig. 1 Microstructure of alloys (a) 52CZ, (b) 50CZ and 48CZ.

Table. 2는 EDS를 이용하여 분석한 Cu과잉 및 Zr과잉 조성인 합금 52CZ 및 합금 48CZ의 기지 및 석출물들의 정량분석 결과를 각각 나타낸다. Cu과잉 조성인 합금 52CZ의 경우 망상으로 석출되어 있는 제2상의 화학조성은 56.7at% Cu 및 43.3at% Zr으로서 Cu : Zr의 성분원자비는 약 1.3 : 1이었으며 이 값은 성분원자비가 약 1.4 : 1인 $Cu_{10}Zr_7$ 금속간화합물의 화학조성과 거의 일치하였다. 한편 Zr과잉 조성인 합금 48CZ의 경우 제2상의 화학조성은 각각 43.6at% Cu 및 56.4at% Zr로서 $CuZr_2$ 금속간화합물의 화학조성과 거의 일치하였다. 또한 합금 52CZ 및 합금 48CZ에서 두 합금의 기지의 화학조성은 등원자 조성에 가까운 값을 나타냈다. 즉 용고 중 $13CuZr \rightarrow Cu_{10}Zr_7 + 3CuZr_2$ 공석분해반응을 억제할 목적으로 급랭한 경우 등원자 조성인 합금 50CZ에서는 마르텐사이트 단상을 얻을 수 있었으나 Cu과잉 조성인 합금 52CZ에서는 $Cu_{10}Zr_7$ 금속간화합물과 CuZr 마르텐사이트를, 또는 Zr과잉 조성인 합금 48CZ에서는 $CuZr_2$ 금속간화합물과 CuZr 마르텐사이트를 각각 얻을 수 있었다.

Table. 2 Chemical composition of the 2nd phase and martensite analyzed by EDS in alloys 52CZ and 48CZ(at%)

Alloy	Phase	Cu	Zr	Type of compound
52CZ	2nd phase	56.7	43.3	$Cu_{10}Zr_7$
	matrix	51.1	48.9	CuZr
48CZ	2nd phase	43.6	56.4	$CuZr_2$
	matrix	51.3	48.7	CuZr

3.2 합금조성에 따른 변태특성

Fig. 1 및 Table 2와 같이 미세조직 및 화학조성이 다른 Cu-Zr이원계 합금의 마르텐사이트 변태특성을 조사하기 위한 예비실험으로서 마르텐사이트 → 모상변태외에 고온에서 개재되어 있는 상변화를 조사하였다. 등원자 조성인 합금 50CZ를 시차주사열량

계에서 10°C/min속도로 0°C에서 용점근처인 1150°C까지 가열하여 상변화를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다.

마르텐사이트는 약 230°C 근처에서 B2 모상으로 역변태하기 시작하였으며 715°C에서는 기지내에 존재하는 미량의 $Cu_{10}Zr_7$ 및 $CuZr_2$ 금속간화합물은 $Cu_{10}Zr_7 + CuZr_2 \rightarrow CuZr$ 반응¹³⁾에 의해 CuZr을 생성하였다. 또한 일부 미반응한 이들 금속간화합물들은 각각 890°C 및 1000°C 근처에서 용융하였다. 따라서 변태온도 측정을 위한 가열-냉각온도 구간은 정변태 및 역변태 완료온도인 M_f 및 A_f 온도보다 100°C 이하 또는 이상인 -100°C~400°C범위로 하였다.

Fig. 3 및 4는 이러한 예비실험결과를 근거로 Cu과잉 조성, 등원자 조성 및 Zr과잉 조성의 Cu-Zr이원계 합금을 시차주사열량계에서 10°C/min 속도로 상온-400°C → -100°C까지 가열 또는 냉각하여 얻어진 열분석 곡선으로부터 구한 A_s , A_f , M_s 및 M_f 온도와 정변태 및 역변태에 대한 heat flow의 변화 즉, $\Delta Q_{P \rightarrow M}$ 및 $\Delta Q_{M \rightarrow P}$ 를 각각 나타낸다.

Fig. 3에서 보면 등원자 조성인 합금 50CZ의 M_s 온도는 156°C이었으나 등원자 조성에서 벗어난 합금

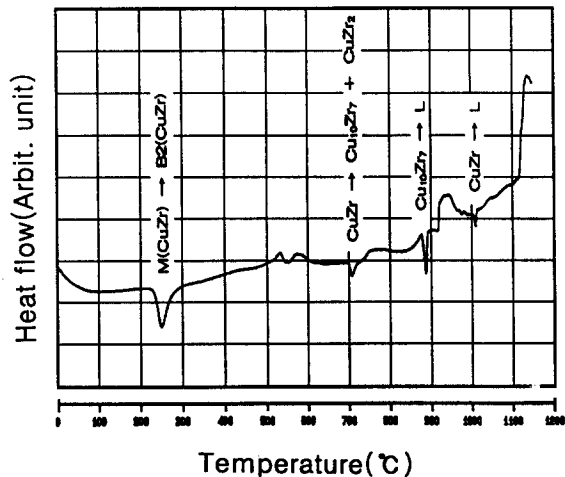


Fig. 2 DSC thermogram corresponding to phase transformation upon heating between 0°C and 1150°C.

52CZ 또는 합금 48CZ의 M_s 온도는 각각 109°C 또는 138°C로서 등원자 조성인 합금 50CZ보다 저하였다. 변태 종료온도인 M_f 온도 역시 등원자 조성인 합금 50CZ와 거의 같거나 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 한편 마르텐사이트/모상의 계면이동에 의해 일어나는 역변태 온도 역시 합금조성에 따라 A_s 온도는 큰 차이를 보이지 않았으나 역변태 종료온도인 A_f 온도는 등원자 조성인 합금 50CZ에 비해 합금 48CZ 및 합금 52CZ에서는 상승하였다.

일반적으로 기지조직 내에 석출물이 생성되는 경우에는 석출물의 존재에 의해서 뿐만 아니라 석출물 생성으로 인한 기지조직의 화학조성 변화에 의해 마르텐사이트 변태온도는 민감하게 영향을 받는다. 즉, Cu-Al-Ni계 합금의 경우 시효 등에 의해 γ_2 상인 $Al_4(Cu, Ni)_3$ 이 생성되면¹⁴⁾ γ_2 상의 존재에 의해서 뿐만 아니라 기지조직의 Al농도가 높아짐에 따라 모상의 변태 구동력, 모상/마르텐사이트의 계면에너지 및 탄성변형에너지 등이 변하게 되고 M_s 온도는 저하게 된다¹⁵⁾.

그러나 Cu-Zr이원계 합금에서 $Cu_{10}Zr_7$ 및 $CuZr_2$ 금속간화합물은 $13CuZr \rightarrow Cu_{10}Zr_7 + 3CuZr_2$ 반응¹³⁾에 의해 생성되기 때문에 석출물이 생성하더라도 기

지조직의 화학조성은 변하지 않게 된다. 따라서 합금 52CZ 및 합금 48CZ에서 M_s 온도가 저하하거나 상승하는 이유는 Fig. 1의 미세조직에서 알 수 있는 바와 같이 기지조직내에 Cu과잉 조성인 합금 52CZ에서 $Cu_{10}Zr_7$ 금속간화합물이, Zr과잉 조성인 합금 48CZ에서 $CuZr_2$ 와 같은 금속간화합물이 석출하기 때문이다. 즉 핵생성과 성장의 단계로 구별할 수 있는 마르텐사이트 변태는 이러한 $Cu_{10}Zr_7$ 및 $CuZr_2$ 와 같은 석출물의 존재에 의해 핵생성 및 성장에 방해 받게 되어 마르텐사이트 변태는 어렵게 되고 결국 M_s 및 M_f 온도가 저하하거나 A_s 및 A_f 온도는 상승하여 변태히스테리시스의 증가를 가져오게 된다.

Fig. 4는 합금 52CZ, 합금 50CZ 및 합금 48CZ의 가열 및 냉각에 따른 열분석 곡선으로부터 구한 heat flow 변화를 나타낸다. 전반적으로 합금조성에 무관하게 정변태시 $\Delta Q_{P \rightarrow M}$ 가 역변태시 $\Delta Q_{M \rightarrow P}$ 보다 큰 값을 나타냈으며 이는 Cu-Al-Ni계 합금에서 모상 및 마르텐사이트의 비열이 거의 같다고 가정할 때 $\Delta Q_{P \rightarrow M}$ 이 $\Delta Q_{M \rightarrow P}$ 보다 작게 나타낸다는 Ortin 등¹⁶⁾의 보고와는 상반되는 결과를 나타냈다. 합금조성별로 heat flow를 비교하면 합금 50CZ의 경우에는 Δ

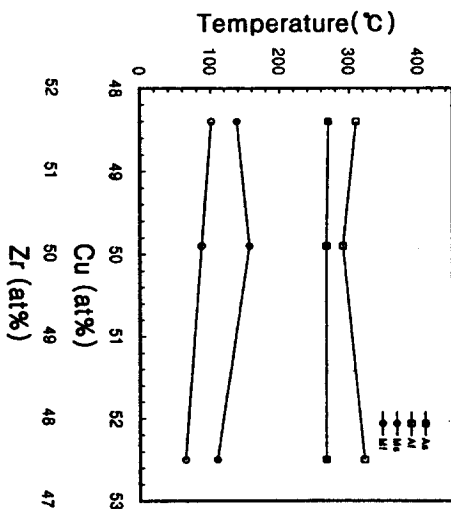


Fig. 3 Variation of transformation temperatures in alloys 52CZ, 50CZ and 48CZ.

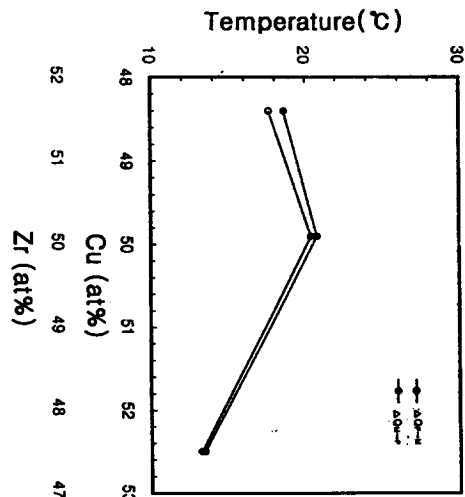


Fig. 4 Variation of the heats of formation measured for forward and reverse transformations in alloys 52CZ, 50CZ and 48CZ.

$Q_{P-M}=21.3\text{J/gr}$, $\Delta Q_{M-P}=20.8\text{J/gr}$ 이었으며 합금 52CZ 및 합금 48CZ의 ΔQ_{P-M} 및 ΔQ_{M-P} 는 등원자 조성인 합금 50CZ보다 감소하였다. 이와 같은 heat flow 변화는 합금 52CZ 및 합금 48CZ의 기지에 각각 존재하는 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 또는 CuZr_2 금속간화합물에 의해 마르텐사이트의 계면이동이 어려워질 뿐만 아니라 CuZr의 체적분율이 감소하여 상대적으로 마르텐사이트 또는 모상의 생성량이 감소되고 또한 기지조직 내에서 제2상의 존재는 마르텐사이트변태에 대한 모상의 안정화를 유발하기 때문이다.

3.3 열사이클링에 따른 변태 특성

형상기억합금의 열사이클링에 의한 변태온도 변화는 실용상 중요한 문제로서 첨가원소 또는 규칙구조의 종류 등에 따라 다른 거동을 나타낸다. 본 절에서는 열사이클링시 변태온도에 미치는 합금조성, 열사이클링온도 구간 및 사이클 수의 영향 등에 대해서 조사하였다.

합금조성에 따른 열사이클링의 영향을 조사하기 위하여 DSC를 이용하여 합금 52CZ, 합금 50CZ 및 합금 48CZ를 $-100^\circ\text{C} < T_c < 400^\circ\text{C}$ 온도구간에서 열

사이클링하였으며 이 때 열분석 곡선으로부터 구한 M_s 온도 및 A_s 온도 변화는 Fig. 5와 같다.

합금 50CZ의 경우 열사이클링 수의 증가에 따라 M_s 온도는 $156^\circ\text{C} \rightarrow 128^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}$ 로 저하하고 A_s 온도는 $267^\circ\text{C} \rightarrow 294^\circ\text{C} \rightarrow 309^\circ\text{C}$ 로 상승하여 변태히스테리시스 는 증가하였다. 또한 합금 52CZ 또는 합금 48CZ에서도 열사이클링 수의 증가에 따라 M_s 온도는 각각 $109^\circ\text{C} \rightarrow 72^\circ\text{C} \rightarrow 22^\circ\text{C}$ 로 또는 $138^\circ\text{C} \rightarrow 106^\circ\text{C} \rightarrow 42^\circ\text{C}$ 로 저하하였고 A_s 온도는 각각 $266^\circ\text{C} \rightarrow 283^\circ\text{C} \rightarrow 301^\circ\text{C}$ 로 또는 $270^\circ\text{C} \rightarrow 291^\circ\text{C} \rightarrow 306^\circ\text{C}$ 로 상승하였다. 즉, 전반적으로 열사이클링 수가 증가함에 따라 합금조성에 무관하게 M_s 온도는 감소하고 A_s 온도는 상승하는 경향을 나타냈다. 이를 합금조성에 따라 비교하면 A_s 온도 변화는 열사이클링 수의 증가에 따라 큰 차를 보이지 않는 반면, M_s 온도는 등원자 조성에서 벗어난 합금 52CZ 및 합금 48CZ의 경우 열사이클링 수가 증가함에 따라 감소하는 정도는 더 크게 나타났다. 한편 열사이클링 온도구간에 따른 heat flow의 변화를 나타낸 Fig. 6에서 보면 52CZ, 50CZ 및 48CZ합금에서 모두 열사이클링 수가 증가

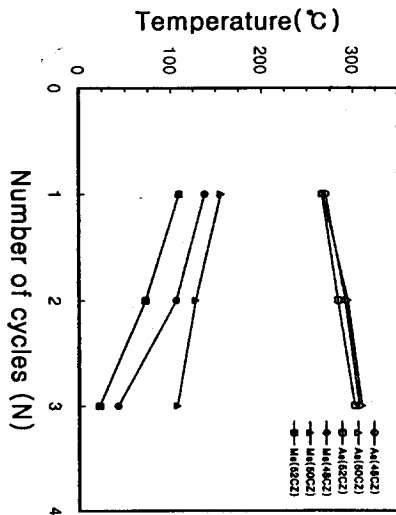


Fig. 5 Variation of transformation temperatures with thermal cycling in alloys 52CZ, 50CZ and 48CZ.

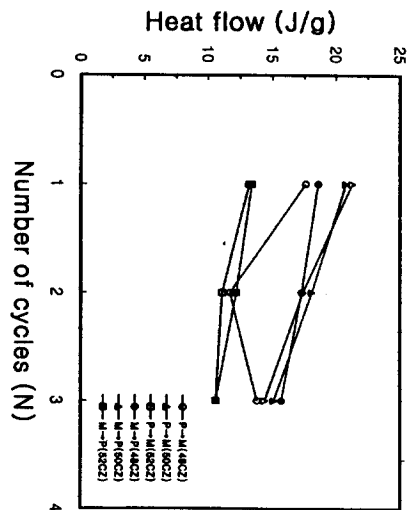


Fig. 6 Variation of the heats of formation measured for forward and reverse transformations with thermal cycling in alloys 52CZ, 50CZ and 48CZ.

함에 따라 $\Delta Q_{P \rightarrow M}$ 및 $\Delta Q_{M \rightarrow P}$ 는 감소하였다.

또한 Fig. 7(a) 및 (b)는 열싸이클링 온도구간에 따른 변태특성을 조사하기 위하여 합금 50CZ에 대하여 열싸이클링 온도구간을 각각 $-100^\circ\text{C} < T_c < 400^\circ\text{C}$, $-100^\circ\text{C} < T_c < 450^\circ\text{C}$ 및 $-100^\circ\text{C} < T_c < 500^\circ\text{C}$ 으로 변화시켜 각각의 열싸이클링 온도구간에서 10회까지 열싸이클링하였을 때 M_s , M_f , A_s 및 A_f 온도 변화를

나타낸 것이다. 열싸이클링 수가 증가함에 따라 M_s 온도는 저하하였고 A_s 온도는 상승하였으며 이러한 경향은 열싸이클링 온도구간의 고온측 온도가 상승함에 따라 더욱 현저하게 나타났다. 또한 heat flow는 열싸이클링 수가 증가함에 따라 Fig. 8(a) 및 (b)와 같이 대체적으로 감소하였으며 감소의 정도는 $-100^\circ\text{C} < T_c < 400^\circ\text{C}$ 의 경우보다 $-100^\circ\text{C} < T_c < 450^\circ\text{C}$ 및

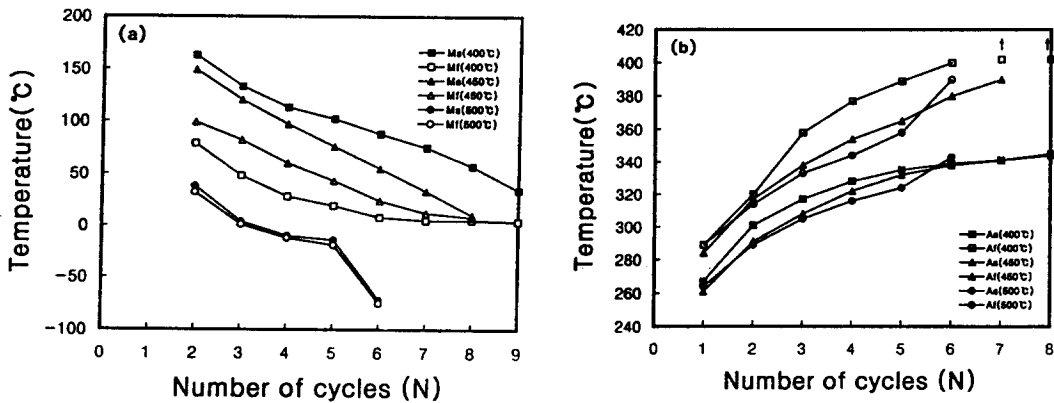


Fig. 7 Variation of (a) forward and (b) reverse transformation temperatures with the number of cycles in alloy 50CZ thermal-cycled to 400°C, 450°C and 500°C, respectively.

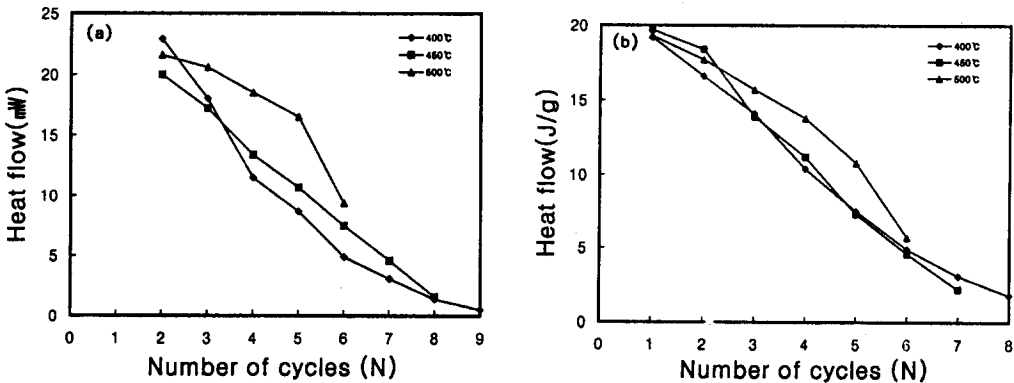


Fig. 8 Variation of the heats of formation measured for (a) forward and (b) reverse transformation temperatures with the number of cycles in alloy 50CZ thermal-cycled to 400°C, 450°C and 500°C, respectively.

-100°C (T_c <math>< 500^\circ\text{C}</math>의 경우가 더 컸으며 8, 9회째 열사이클에서 정변태 및 역변태에 대한 heat flow는 2~3mW까지 감소하였다.

한편, Fig. 9는 Fig. 8(a) 및 (b)와 같이 합금 50CZ에 대하여 열사이클링 고온측 온도구간을 각각 400°C, 450°C 및 500°C로 변화시켰을 때 2회째 열사이클에서 나타나는 마르텐사이트→모상변태 및 모상→마르텐사이트변태에 대한 열분석 곡선을 나타낸다. Fig. 9에서 보면 냉각에 따른 M_s 온도는 열사이클링의 고온측 온도를 400°C, 450°C 및 500°C로 상승시킴에 따라 163°C→148°C→46°C로 급격히 저하함과 동시에 변태온도구간($M_s \sim M_f$)이 급격히 좁아지는 burst 타입의 변태특성을 나타냈다. 그러나 역변태시 피크의 모양에는 큰 변화가 없었으며 A_s 온도는 열사이클링의 고온측 온도가 상승함에 따라 301°C→291°C→288°C로 저하하는 경향을 나타냈다.

지금까지의 연구결과에 의하면 열사이클링은 모상 또는 마르텐사이트를 안정화시켜 변태특성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며 이러한 영향은 합금

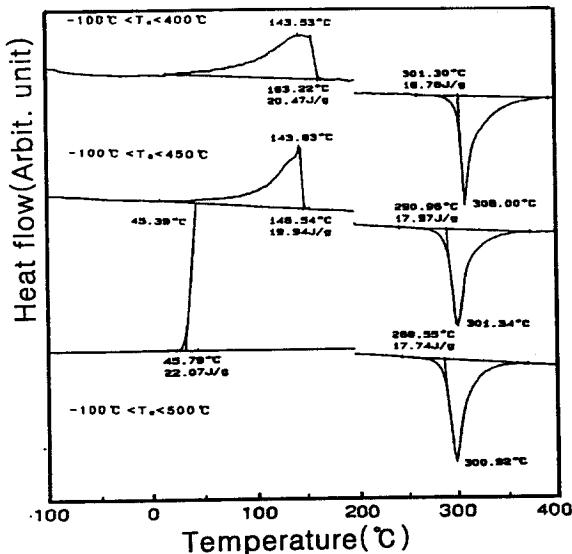


Fig. 9 Changes in the DSC thermograms of forward and reverse transformation in alloy 50CZ during the 2nd cycle to 400°C, 450°C and 500°C, respectively.

계, 첨가원소, 열사이클링 수 또는 냉각·가열온도 구간 등에 따라 다르게 나타나는 것으로 보고되고 있다. 비열탄성 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변태를 하는 Fe-Ni계 합금에서 열사이클링에 의해 적층결함 또는 전위와 같은 내부 결함 등이 도입되어 변태에는 더 많은 변태 구동력이 필요하게 되어 M_s 온도가 저하하거나, $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태를 하는 Fe-Mn-C계 합금 역시 열사이클링에 의해 M_s 온도가 저하한다^{17,18)}. 또한 열탄성 마르텐사이트변태를 하는 Cu-Zn-Al계 합금의 경우에는 모상의 규칙 구조에 따라 M_s 온도는 상반되는 변화를 나타낸다. 즉 Tadaki 등¹⁹⁾에 의하면 모상이 B2구조인 경우 M_s 온도는 상승하고 D0₃구조인 경우 M_s 온도는 저하하는 것으로 보고하고 있으며 이러한 M_s 온도의 대조적인 변화는 B2 및 D0₃와 같은 모상의 결정구조차에 의해 열사이클링시 도입되는 전위밀도 또는 규칙도의 차에 기인하는 것으로 설명하고 있다.

그러나 Cu-Zr이원계 합금 상태도에 의하면 모상이 B2 구조인 본 실험에서는 Fig. 7(a) 및 (b)에서와 같이 열사이클링에 의해 M_s 온도는 저하하고 더욱 A_s 온도는 고온측으로 상승하는 결과를 나타냈다. 이와 같이 Tadaki 등¹⁹⁾의 연구결과와 상반되는 변태온도의 변화는 열사이클링중의 전위의 도입 또는 규칙도의 변화외에 또다른 인자가 개재되어 있을 것으로 판단된다. 즉 CuZr 금속간화합물은 정확히 50at%Cu 및 50at%Zr 조성에서만 생성되는 달토나이드 (Daltonide)형 금속간화합물²⁰⁾로서 715°C 이상에서는 안정한 상태로 존재하나 본 실험에서와 같이 용탕으로부터 급랭에 의해 얻어진 CuZr 금속간화합물은 상온에서 불안정한 상태로 존재하게 되므로 열사이클링에 의해 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 및 CuZr_7 금속간화합물이 $13\text{CuZr} \rightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + 3\text{CuZr}_2$ 반응에 의해 석출하는 것으로 판단된다. 즉 합금 50CZ를 -100°C (T_c <math>< 400^\circ\text{C}</math>에서 10회 열사이클링하였을 때의 미세조직을 나타낸 Fig. 10으로부터 기지조직 내에는 열사이클링에 의해 생성된 층상의 공석 생성물을 확인할 수 있었다.

따라서 Fig. 7(a) 및 (b)와 같이 열사이클링에 의해

M_s 온도가 저하하고 동시에 A_s 온도가 상승하는 이유는 열사이클링 중에 도입되는 전위 및 규칙도 등의 변화뿐만 아니라 $CuZr$ 금속간화합물로부터 분해·생성되는 $Cu_{10}Zr_7$ 및 $CuZr_2$ 금속간화합물의 석출 등과 같은 복합적인 요인에 의해 모상이 안정화되기 때문이다. 즉 열사이클링에 의해 석출된 석출물들은 모상 \leftrightarrow 마르텐사이트변태의 장애물로 작용하여 M_s 온도를 저하시키고 동시에 A_s 온도를 상승시켜 변태히스테리시스는 증가하게 된다.

한편, Fig. 9에서 보면 열사이클링의 고온측 온도가 $400^\circ C \rightarrow 450^\circ C \rightarrow 500^\circ C$ 로 상승함에 따라 모상 \rightarrow 마르텐사이트변태는 burst 타입의 변태특성을 나타내고 M_s 온도는 급격히 저하한다. 그러나 마르텐사이트 \rightarrow 모상변태에 따른 A_s 온도 변화는 M_s 온도 변화에 비해 그리 크지 않으며 열분석 곡선 역시 완만한 피크를 이루고 있다. 이러한 이유는 기지내에 석출물이 존재할 때 모상 \leftrightarrow 마르텐사이트 변태시 작용하는 탄성변형에너지의 기여도에 의해 설명할 수 있다. 즉 탄성변형에너지는 모상 \rightarrow 마르텐사이트변태시에는 크게 되며 특히 기지내에 석출물이 존재할 때에는 탄성변형에너지의 기여도는 더욱 증가하여 모상 \rightarrow 마르텐사이트변태는 큰 저항을 받는다. 그러나 마르텐사이트 \rightarrow 모상 변태시에는 모상/마르텐사이트 계면 또는



Fig. 10 Microstructure of alloy 50CZ after 10 cycles in the temperature range between $-100^\circ C$ and $400^\circ C$.

마르텐사이트 내부에 축적된 탄성변형은 보다 적은 변태구동력에 의해서도 탄성적으로 회복이 가능하게 되므로 모상/마르텐사이트의 계면이동에 따른 역변태는 석출물의 영향을 크게 받지 않기 때문이다.

4. 결 론

Cu 과잉 조성, 등원자 조성 및 Zr 과잉 조성의 $CuZr$ 이원계 합금의 미세조직의 변화와 이들 합금에서 합금조성 및 열사이클링에 따른 변태온도, 변태히스테리시스 및 heat flow 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 급랭에 의해 $Cu_{49.9}Zr_{50.1}$ 등원자 조성에서는 마르텐사이트 단상을 얻을 수 있었으나 Cu 과잉 조성인 $Cu_{52.5}Zr_{47.5}$ 합금에서는 마르텐사이트와 $Cu_{10}Zr_7$ 금속간화합물, Zr 과잉 조성인 $Cu_{48.4}Zr_{51.6}$ 합금에서는 마르텐사이트와 $CuZr_2$ 금속간화합물이 생성되었다.
- (2) 등원자 조성인 $Cu_{49.9}Zr_{50.1}$ 합금의 M_s 온도는 $156^\circ C$ 이었으나 $Cu_{52.5}Zr_{47.5}$ 합금 및 $Cu_{49.9}Zr_{50.1}$ 합금의 M_s 온도는 각각 $109^\circ C$ 및 $138^\circ C$ 로서 등원자 조성의 경우보다 저하하였다.
- (3) 열사이클링에 따라 세 조성에서 모두 M_s 온도는 저온측으로, A_s 온도는 고온측으로 이동하여 변태히스테리시스는 증가하였다. M_s 온도의 저하 및 변태히스테리시스의 증가는 $Cu_{49.9}Zr_{50.1}$ 합금의 경우보다 $Cu_{52.5}Zr_{47.5}$ 합금 및 $Cu_{49.9}Zr_{50.1}$ 합금의 경우가 현저하였으며 이는 이들 합금에 평형상으로 존재하는 $CuZr_2$ 및 $Cu_{10}Zr_7$ 석출물의 존재에 기인하였다.
- (4) 정변태 및 역변태시 heat flow 역시 열사이클링 수의 증가에 따라 감소하여 마르텐사이트는 안정화하였으며 미세조직 관찰결과에 의하면 모상의 안정화는 열사이클링시 $13CuZr \rightarrow 3CuZr_2 + C_{10}Zr_7$ 반응에 의해 석출된 석출물의 존재에 기인함을 확인할 수 있었다. 또한 열사이클링 온도구간이 고온측으로 상승하면 모상의 안정화는 더욱 쉽

게 일어났다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구과제 (KOSEF : 941-0800-031-2)의 연구비로 수행 되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) S. Miyazaki, K. Otsuka and C.M. Wayman : Acta. Met., 37 (1989) 1873.
- (2) S. Spilfeld, E. Hornbogen : J. de Physique IV, 5 (1995) C8-817.
- (3) W.Y. Jang, J.I. Han, K.K. Jee, S.H. Baik, J. W. Kang and M.C. Shin : *ibid.*, 7 (1997) C8-817.
- (4) A. Venkatesh, J.H. Iborn, J.E. Bidaux and Gotthardt : *proc. Europ. Conf. on Smart Structures and Materials, Glasgow (1992)* 185.
- (5) K.K. Jee, W.Y. Jang, J.H. Han and M.C. Shin : *Proc. Int'l Conf. on Shape Memory and Superelastic Technology, Pacific Grove (1997)* 221.
- (6) K. Enami : *Proc. Intl. Conf. on Adv. Mater, Tokyo, (1993)* H-25.
- (7) D. Schryver, G.S. Firststove, J.W. Seo, J. van Humbeeck and Yu. N. Koval : *Script. Mater.*, 36 (1997) 1119.
- (8) R. Kaimura, K. Ishida and T. Nishizawa : *Metall. Trans.* 23A (1992) 1147.
- (9) Yu. N. Koval, G.S. Firststov and A.V. Kotko : *Scripta. Metall.*, 27 (1992) 1611.
- (10) M.S. Boldrick and C.N.J. Wagner : *Mater. Sci. Eng.*, 100 (1991) 872.
- (11) L.B. Senko : *J. of Less-Common Metals*, 40 (1975) 365.
- (12) I. Groma, J. Lendvai, A. Cziraki, I. Gerocs, B. Fogarassy and I. Kovacs : *Scripta Mater.*, 26 (1992) 255.
- (13) J.L. Marray : *Binary Alloy Phase Diagram, APDIC (1987)* 3503.
- (14) S.W. Husainand P.C. Clapp : *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 509.
- (15) J. van Humbeeck, L. Delaey, and D. Reodolf : *Proc. Int'l Conf. Martensitic Transformation, Nara (1986)* 862.
- (16) J. Ortin and A. Planes : *Acta Metall.*, 36 (1988) 1873.
- (17) Y. Imai, M. Izumiyama and S. Hanada : *J. Jpn. Inst. Met.* 31 (1967) 398.
- (18) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : *Fiz. Met. Metalloved.*, 24 (1967) 693.
- (19) T. Tadaki, M. Takamari and K. Shimizu : *Trans, JIM*, 28 (1987) 120.
- (20) J.H. Westbrook : *Intermetallic Compound, John Wiley & Sons, New York (1967)*