

냉간가공에 의한 CuZnAl계 형상기억합금의 결정립미세화와 특성평가

이 상 봉 · 박 노 진

금오공과대학교 재료·금속공학부

The Effect of Cold-rolling on Microstructure and Transformation Behavior of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy

Sang-Bong Yi and No-Jin Park

School of Materials and Metallurgical Engineering, Kum-oh Nat'l University of Tech.
188 Shinyung-dong, Kumi, Kyungbuk 730-701

(1998년 9월 22일 받음, 1999년 1월 14일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 냉간가공과 열처리를 통해 Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) 형상기억합금의 결정립을 미세화하기 위한 목적으로 수행하였다. 냉간가공을 위하여는 α -상이 가능한 많이 존재하는 ($\alpha + \beta$)-조직을 가져야 하는데, 이는 550°C에서 열처리 함으로써 얻었고, 최종두께 1mm로 냉간압연하였다. 총 압연율은 70%와 90%이었다. 냉간압연한 판재를 800°C에서 가열 후 급랭 함으로써 형상기억특성을 갖는 상으로 변태시켰으며, 이 때 결정립크기를 측정한 결과, 열간압연한 경우보다 냉간압연과 열처리를 한 경우의 결정립이 월등히 작아졌음을 보여주었다. 냉간압연과 열처리를 한 경우에는 냉간압연 변형율이 큰 경우가 결정립이 더 작아지는 경향을 보였다. 또한 결정립크기가 작아짐에 따라 변태온도가 저하되었으며 오스테나이트상이 더 안정하게 되었음을 확인할 수 있었다.

Abstract In this study, cold-rolling and appropriate annealing was adopted for the grain refining of Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) shape memory alloy. For the cold deformation of this alloy the ductile α -phase must be contained. After heat treatment at 550°C the ($\alpha + \beta$)-dual phase with 40vol.% α -phase was obtained which could be rolled at room temperature. This alloy was cold rolled into a final thickness of 1.0mm with total reduction degrees of 70% and 90%. The rolled sheets were betanized at 800°C for various times, then quenched into ice water. The grain size of cold rolled samples were 60~80 μ m which is much smaller comparing with the hot-rolled samples. And the 90% rolled sample showed smaller grain size than the case of the 70% rolled one. The small grain size had influence on the phase transformation temperatures and stabilization of the austenitic phases.

1. 서 론

형상기억소재는 특정한 열적 혹은 기계적 처리 후, 재료의 형태가 열에 의해 바이메탈과 같이 변형되거나 의탄성, 방진 등의 특성을 나타내는 소재를 말한다. 이러한 형상기억특성은 재료의 마르텐사이트 상변태에 의한 현상이며 대표적으로 NiTi-계와 Cu-계 합금이 있다. Cu-계 합금의 하나인 CuZnAl형상기억합금은 값이 싸며, 형상기억능력을 나타내는 온도의 범위가 넓고, 상변태에 따르는 온도 hysteresis가 좁다는 이점을 가지고 있으므로 많은 응용분야에서 그 가치를 인정받고 있다.¹⁾ 그러나 이 합금은 일반적으로 높은 온도에서 열간가공을 이용하여 제조되므로 제조하는 과정에서 결정립 조대화 현상이 나타난다. 이는 합금이 갖고 있는 높은 탄성이방성과 더불어 기계적 강도를 약하게 하는 요인이 되며, 사용중 피로특성을 나쁘게 한다. 이러한 현상들은 이 합금의 실용화를 저해하는 요인이 되고 있다.^{1,2)} 이러한 이유로 CuZnAl합금에서 결정립을 미세화하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 현재까지의 연구결과로

는 결정립 미세화 원소의 첨가,^{3~5)} 분말야금법에 의한 제조,^{6,7)} 급속응고에 의한 제조,⁸⁾ 냉간가공에 의한 제조^{9,10)} 등의 방법이 효과적인 방법으로 제시되고 있다. 이 중 전자의 세 가지 방법은 제조 후 합금 내에 첨가물이나 산화물이 잔존하므로 형상기억능력을 감소시키는 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

본 연구에서는 결정립성장을 억제하면서 뛰어난 형상기억 효과를 나타내는 합금의 개발을 위하여 미량의 Ti를 첨가하면서 결정립성장을 억제할 수 있는 방안인 냉간압연을 이용하여 판재를 제조하는 방법을 제시하고자 하였으며, 이에 따른 결정립크기와 특성을 평가하였다. 또한 같은 재료를 열간압연을 이용하여 제조하였을 때의 결과와 비교, 분석하였다.

이 합금에서의 냉간가공은, 열처리를 통하여 상온에서 연성이 좋은 α -상의 분율을 높게 함으로써 수행할 수 있는데, 이는 그림 1의 상태도(Cu-Zn-Al 상태도에서 Al의 함량이 4wt%인 부분¹¹⁾)에서 보여주듯이 Zn의 함량이 20~28at%인 부분에서는 온도가 낮아짐에 따라 Cu-고용체

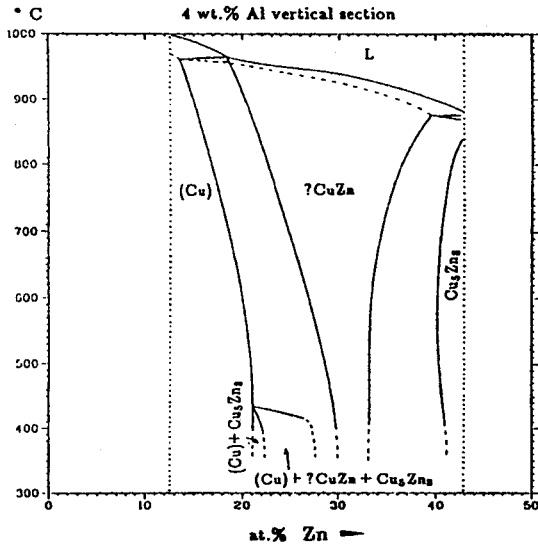


Fig. 1. A section of Cu-Zn-Al phase diagram with 4wt% aluminum.¹¹⁾

즉, α -상의 분율이 높아짐에 따른 결과이다. 이때 너무 낮은 온도에서 열처리하면 취성이 매우 강한 γ -상 (Cu_2Zn_3) 이 석출되므로 이를 고려하여 열처리를 수행하여야 한다.

2. 실험 방법

합금제조

사용된 합금은 99.9% 이상의 순도를 갖는 덩어리 형태의 상업적인 Cu, Zn 및 Al과 분말형태의 Ti를 이용하였으며, 중주파 유도용해로에서 Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti (wt%)의 조성으로 2kg 용해하여 잉고트를 만든 후, 92.5% Ar+7.5%N₂ 분위기에서 850°C를 유지한 후 4시간 동안 균질화 처리하였다. 균질화 처리 후 10mm×35mm의 단면을 갖는 판재로 직접 열간압출하였다. 이 때의 단면변형율은 96%이었으며, 최대 압출응력 850N/mm²이 작용하였다.

냉간압연

냉간압연을 위하여, 즉 상온에서 가공이 가능한 α -상을 얻기 위하여 압출한 합금을 750°C에서 30분간 유지한 후, 550°C까지 노냉하여 1시간 유지한 후 얼음물에 급랭하였다. 이 합금을 냉간압연을 통해 1mm두께의 판재로 제조하였으며, 이때 전체 두께 감소율은 90%이었다. 또한 압출한 합금을 열간압연을 통해 3.6mm판재로 제작하여 균질화 처리한 후, 위와 동일한 열처리를 수행하여 냉간압연으로 1mm두께의 판재로 제작하였다. 이때 전체 두께 감소율은 70%이었다. 압연 중 균열방지를 위하여 550°C에서 중간 어닐링을 실시하였다. 냉간압연 후, 형상기억특성을 나타내는 결정구조인 규칙 β -단상 (ordered single β -phase structure)을 갖게 하기 위하여 800°C에서 일정시간 유지한 후 얼음물에 급랭하였다. α -, β -상 및 β -상은 조직사진 이외에 XRD를 이용하여 확인하였다.

열간압연

열간압연은 압출한 합금을 800°C로 가열하여 압연하였으며, 매회당 20%의 가공율로 압연하였다. 압연 후 최종두

께는 1mm이었고, 전체 두께 감소율은 90%이었다.

조직관찰 및 결정립크기 측정

미세조직관찰과 결정립크기의 측정은 광학현미경을 이용하였으며, 이 때 부식액은 HNO₃ 40ml+H₂O 35ml+Cr₂O₃ 25g을 사용하였다. 또한 합금 내에 미량 잔존하는 Ti화합물의 분석은 EDX를 이용하였다.

결정립의 크기는 압연면에 평행한 면에서 선분법을 이용하여 측정하였다. 냉간압연한 판재는, 형상기억특성을 갖는 규칙 β -상으로 변태시키기 위하여 800°C에서 15, 30초, 1, 2, 3, 4, 5분 열처리하여 냉각한 후 결정립크기를 측정하여 효과적인 열처리시간을 도출하고자 하였다. 열간압연한 경우는 압연한 상태에서 결정립크기를 측정하였다.

변태점 측정

형상기억특성의 작동온도를 결정하는 마르텐사이트-오스테나이트 상변태온도는 변태에 따른 전기저항의 변화를 측정할 수 있는 4단자 전기저항측정법을 이용하여 결정하였다. 낮은 온도까지의 변태온도를 결정하기 위하여 액체질소로 온도를 저하시킨 에탄올 내에서 측정하였다. 시편은 압연방향에 평행하게 길이 70mm와 폭 5mm로 절단하여 사용하였으며, 승온속도와 냉각속도는 약 2°/min이었다.

3. 결과 및 고찰

상온연성이 좋은 α -상을 얻기 위하여 550°C에서 1시간 유지한 후 급냉한 결과, 그림 2에서 보듯이 α -상의 분율이



Fig. 2. Optical micrograph showing the (α + β)-dual phase of the Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) alloy.

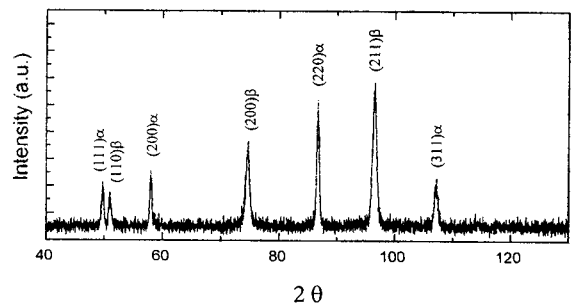


Fig. 3. X-ray diffraction pattern showing the (α + β)-dual phase.

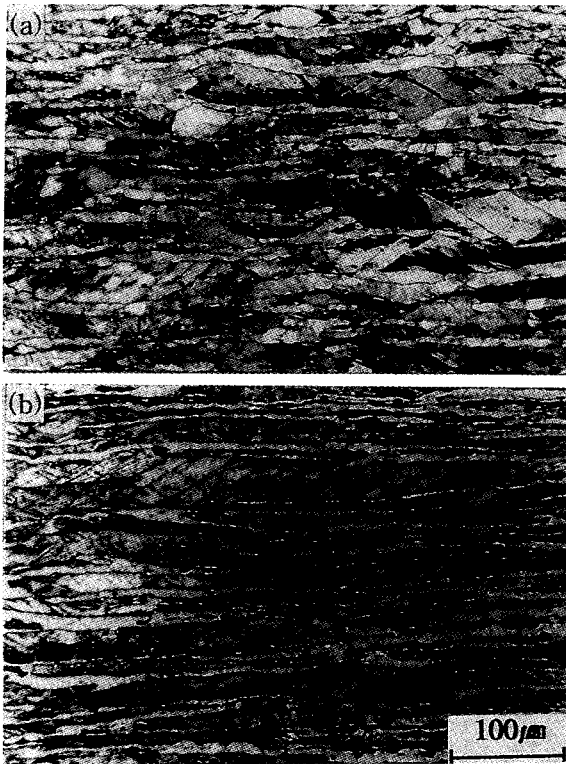


Fig. 4. Optical micrograph of the cold-rolled Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) alloy with rolling degrees of 70%(a) and 90% (b)

약 40%인 $(\alpha + \beta)$ -상으로 변태하였다. 이는 그림 3의 XRD 회절패턴에서도 확인할 수 있었으며, 또한 열처리 후 α -와 β -상 이외의 다른 상, 특히 취성이 강한 γ -상은 형성되지 않았음을 알 수 있다. α -상은 면심입방구조를 나타내며 격자상수는 3.6889Å로 α -황동과 비슷한 구조를 갖고 있으며, β -상은 격자상수가 2.9447Å인 체심입방구조를

가지며 상온에서 가공이 어려운 β -황동의 구조를 갖고 있음을 보여준다.

그림 4는 70%와 90% 냉간압연한 시편의 조직사진으로, 밝은부분은 α -상 그리고 회색부분은 β -상을 나타낸다. 90% 압연한 조직이 70% 압연한 경우보다 더 많이 변형되었음을 보여주는데, 이는 냉간압연의 패스사이에서 중간 어닐링을 하여 재결정을 시키면서 압연하더라도, 조직의 변형은 총 냉간압연율이 높은 경우가 더 많은 것을 나타낸다. 또한 조직사진을 통해 α -상과 β -상의 변형기구가 서로 다를 수 있는데, 연성이 좋은 α -상은 슬립에 의한 변형을 하는 반면, bcc구조를 갖는 경한 β -상은 변형 무늬(deformation lines) 혹은 전단띠(shear band)에 의하여 변형을 보여준다. 이는 냉간압연 시 연한 α -상이 β -상 주위에서 완충작용을 함으로써 균열없이 변형을 수용할 수 있음을 나타낸다.

변형 후 형상기억특성을 나타낼 수 있는 단상을 얻기 위하여, 냉간압연한 판재를 800°C에서 각 15초, 30초, 1분, 5분간 유지한 후 얼음물에 퀴칭한 상태의 미세조직을 그림 5에 나타냈다. 사진에 나타난 미세한 점은 합금의 용해 시 첨가한 Ti에 의한 화합물(Cu-25.5Ti-19.6Al-5.5Zn, wt%)인데 이들 화합물이 입계와 입내에 고르게 분포함으로써 결정립 미세화에 기여하고 있음을 알 수 있다.^{5, 12, 13)}

800°C에서 15초간 유지한 후 급냉한 경우(그림 5a, e), α -와 β -상이 변태되지 않고 있으며, 각 상들의 결정립은 그 크기가 성장하였음을 보여주고 있다. 또한 β -상 내의 전단띠 등도 완전히 회복되지 않고 내재함을 보여주고 있다.

800°C에서 30초간 유지한 후 급냉한 시편의 경우(그림 5b, f), 냉간압연 조직인 $(\alpha + \beta)$ -이상조직에서 β -상은 완전히 재결정된 상태를 보여주고 있으며, α -상의 경우 변태되기 시작하는 단계에 있는 것을 알 수 있다. 그림 6은 α -상 부분을 확대한 것으로, 재결정이 이뤄진 α -상 결정립계

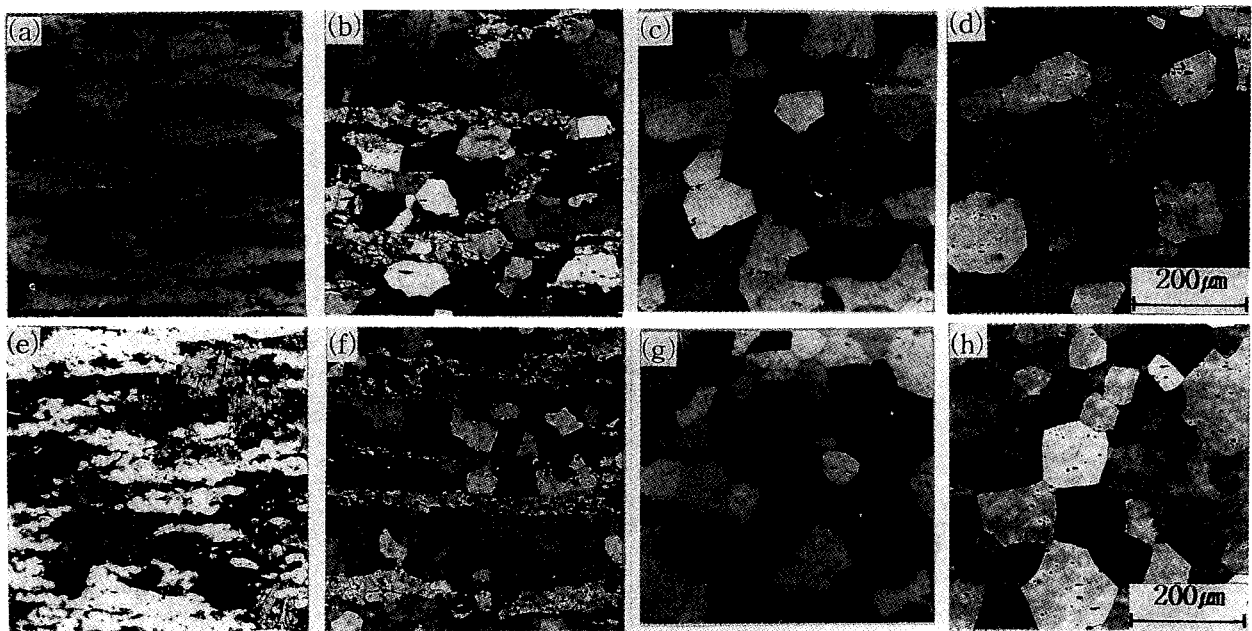


Fig. 5. Optical micrograph after betanizing treatment at 800°C with various holding time. By 70% cold-rolled sheet, (a) 15sec (b) 30sec (c) 1min (d) 5min and by 90% cold-rolled sheet (e) 15sec (f) 30sec (g) 1min (h) 5min

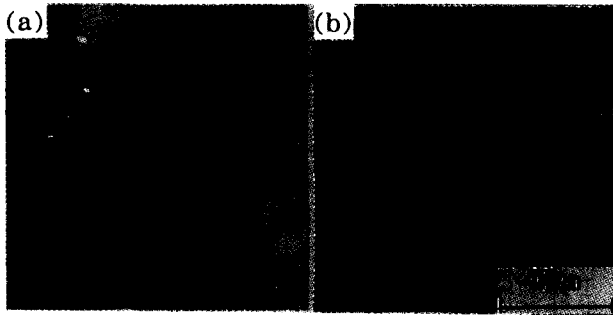


Fig. 6. The magnified part of α -phase after 30 seconds holding at 800°C by 70% cold-rolled sheet(a) and by 90% cold-rolled sheet(b)

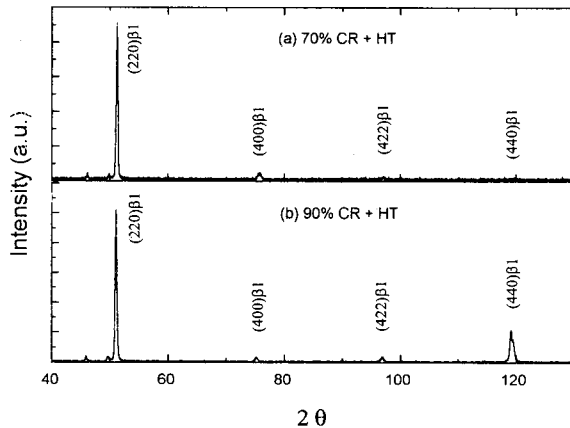


Fig. 7. X-ray diffraction patterns showing the transformed β -phase with heat treatment after 70% cold rolling(a) and after 90% cold rolling(b)

에서 β -상의 핵생성이 시작됨을 알 수 있으며, 이 현상은 총 압연율과 관계없이 동일하게 발생하였다.

1분 이상 유지한 경우(그림 5c, d, g, h)에는 α -와 β -상은 잔류하지 않음을 알 수 있으며, 형상기억특성을 나타내는 규칙구조의 β -상으로 변태가 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 그림 7의 XRD 회절패턴에서도 확인할 수 있으며 규칙격자의 격자상수는 5.8508 Å로 $D0_3$ 구조임을 알 수 있다. 즉, 냉간압연한 Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) 합금에서는 800°C에서 1분 이상 유지한 후 급냉하면 냉간압연된 ($\alpha + \beta$)-조직이 단일한 β -상으로 변태됨을 확인하였다. 70%와 90% 냉간압연한 시편에서 XRD 회절강도의 차이가 보이는 것은 집합조직의 발달이 상이함을 보여주는 결과로 사료된다.

변태된 β -단상의 유지시간에 따른 결정립크기의 변화를 조사하기 위하여 800°C에서 1, 2, 3, 4, 5분 유지한 후 급냉한 시편들에서 선분법을 이용하여 결정립크기를 측정된 결과를 표 1에 나타내었다. 1분 경과한 후에는 평균 결정립의 크기가 약 60 μ m 정도 이었으나 유지시간이 증가됨에 따라 약간씩 성장하는 경향을 보이고 있다. 그러나 성장속도는 그다지 크지 않음을 알 수 있는데, 이는 결정립내에 미세하게 분포하고 있는 Ti-화합물에 의해 결정립 성장에 따른 입계이동(grainboundary migration)이 제약을 받아

결정립 성장속도가 완화되는 결과로 사료된다.⁵⁾ 또한 냉간 압연 압하율이 90%인 경우가 70%인 경우보다 약간 작은 결정립을 가짐을 알 수 있는데, 이는 냉간압연 후 수행하는 800°C에서의 열처리에 따라 재결정이 일어날 때 재결정의 구동력이 되는 변형정도가 90%압연된 경우가 70%압연한 경우보다 크므로, 재결정 시 새로운 결정립의 핵생성 자리가 90%압연한 경우 더 많아지기 때문으로 사료된다.

위의 결과로부터, 규칙구조의 β -단상을 나타내며 결정립이 상대적으로 미세한 합금을 얻기 위하여는 800°C에서 처리시간을 1분 이상으로 유지하여야함을 알 수 있고, 또한 결정립 미세화 원소의 영향으로 완전히 변태된 후 시간의 변화에 따른 결정립성장은 크지 않음을 알 수 있다.

그림 8은 Cu계 형상기억합금의 제조를 위하여 일반적으로 적용되는 공정인 열간압연을, 냉간압연한 경우와 동일한 조성을 갖는 재료에서, 90%의 압하율로 수행한 후 관찰한 판재의 압연면에서의 미세조직을 나타낸다. 이 경우 생성된 상은 β -단상임을 그림 9의 XRD-pattern에서 확인할 수 있었으며, 측정된 결정립 크기는 179.7 μ m로 냉간압연과 열처리를 수행하여 얻은 경우와 비교해 약 3배정도 큰 값을 갖는다. 즉, 냉간압연을 이용하여 제조하는 경우 기존의 열간압연보다 결정립의 크기가 훨씬 작은 판재를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 열간압연한 경우 XRD-pattern의 위치는 냉간압연한 결과와 동일하지만 각 회절면의 회절강도가 매우 상이함을 보여주는데, 이는 제조방법에 따라 재료의 집합조직이 매우 다름을 보여주는 결과이다.

표 2는 냉간압연후 800°C에서 3분간 열처리한 시편과

Table 1. Grain size measured by the various holding time at 800°C

holding time	grain size (μ m)	
	after 90% rolling	after 70% rolling
at 800°C		
1 min.	59.3	61.5
2 min.	62.1	66.7
3 min.	62.9	72.6
4 min.	66.2	73.4
5 min.	66.7	71.5

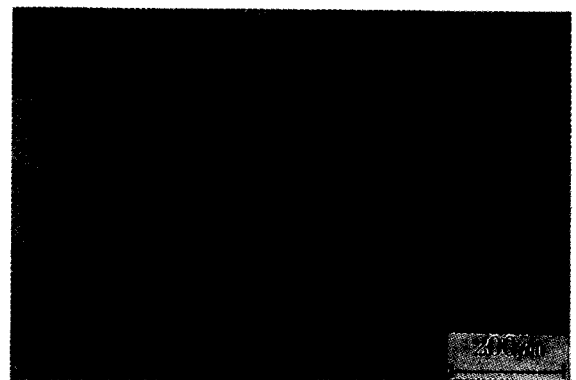


Fig. 8. Optical micrograph of the 90% hot-rolled Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) alloy

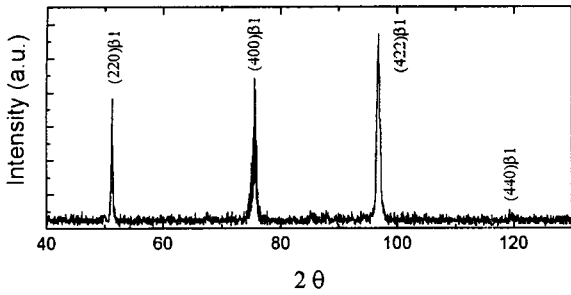


Fig. 9. X-ray diffraction pattern showing the β -phase after 90% hot rolling

Table 2. Transformation temperature according to the working method and reduction degree

Reduction degree		Hot rolling		Cold rolling	
		90%	70%	90%	90%
Transformation temperature (°C)	A _s	-31	-33	-46	
	A _f	-20	-20	-27	
	M _s	-29	-39	-44	
	M _f	-44	-52	-60	

열간압연으로 제조한 시편에서 측정된 상변태점을 나타낸 것이다. 일반적으로 변태점은 화학조성에 의해서 결정되지만 조성이 일정한 경우 결정립크기, 오스테나이트의 안정화, 결정방위 등 여러 인자에 의해 결정된다.^{2,14,16)} 표 2에서 나타나듯이 측정된 M_s(martensite start)-온도는 결정립크기가 가장 큰 열간압연의 경우 -29°C, 72.7 μ m의 결정립 크기를 갖는 70% 냉간압연한 시편에서는 -39°C, 62.9 μ m의 90% 냉간압연한 시편에서는 -44°C를 나타내는데, 이는 결정립크기가 작을수록 마르텐사이트의 판상간 거리가 좁아지므로, 변태를 하기 위하여 더 많은 에너지가 소모됨으로 M_s-온도가 저하된 것¹⁶⁾으로 사료된다. 또한 오스테나이트가 안정화되면 일반적으로 A_s(austenite start)와 M_f(martensite finish)-온도는 저하되고 M_s와 A_f(austenite finish)-온도는 일정하게 유지하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 이를 확인하기 위하여 계산한 $\Delta T_A (=A_f - A_s)$ 와 $\Delta T_M (=M_s - M_f)$ 의 값이 90% 냉간가공 후 열처리한 시편에서 가장 큰 값을 가지므로 오스테나이트가 더 안정되어 있음을 알 수 있다. 압연정도가 커짐에 따라 오스테나이트상의 안정화가 이뤄지는 이유는, 결정립의 미세화에 의한 것으로 보여진다. 이는 결정립계가 마르텐사이트 변태의 장애물로 작용한다는 이전의 보고¹⁵⁾와 일치하며, 또한 결정립계가 변태시 핵 생성장소로 작용할 수 있는 결함을 흡수하여 제거하는 결과이기도 하다.²⁾ 본 연구의 결과, 결정립계는 마르텐사이트변태를 지연시키고 오스테나이트를 안정화시키는 것으로 나타났다.

4. 결 론

Cu-26.65Zn-4.05Al-0.31Ti(wt%) 합금에 대하여 열간압연 및 냉간압연과 열처리를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 위 합금의 냉간압연을 위하여는 상온연성이 좋은 α -상이 약 40vol.% 이상 함유하는 ($\alpha + \beta$ -조직을 갖게 550°C에서 열처리하여야 한다.

2) 냉간압연 후 열처리를 통해서 얻은 결정립크기는 열간압연에 의한 경우보다 1/3정도로 미세화 되었다. 결정립 크기는 90% 냉간압연 후 800°C에서 1분간 열처리 후 급랭한 경우가 59.3 μ m로 가장 작았으며, 열간압연한 경우 179.7 μ m였다. 또한 결정립 미세화 원소에 의해 열처리에 따른 결정립성장속도가 크지 않음을 알 수 있었다.

3) 결정립크기가 감소함에 따라 합금의 상변태온도가 저하되었으며, 90% 냉간압연 후 열처리한 시편에서의 오스테나이트가 가장 안정화되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 학술진흥재단(신진교수과제)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.W. Duering, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, London (1990)
2. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation* Academic Press, 276~280 (1978)
3. J.S. Lee, C.M. Wayman, *Metallographie*, **19**, 401 (1986)
4. 村上健一, 村上幸久, *J. Japan Inst. Met.*, **48**, 115 (1984)
5. C.S. Choi, I.S. Chung, *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **34**, 680 (1996)
6. J. Janssen, F. Willems, B. Verelst, *J. de Physique*, **43**, C4-809 (1982)
7. Y.T. Choi, I.S. Chung, *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **28**, 857 (1990)
8. Y.T. Choi, B.S. Ryu, *A study on the manufacturing process of Cu base SMA by rapid solidified power*, KIMM report (1995)
9. N.J. Park, H.J. Bunge, *Mat. Sci. Forum*, **157-162**, 333 (1994)
10. N.J. Park, H.J. Bunge, *Z. Metallkunde*, **81**, 636 (1990)
11. P. Villas, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 3 3419 (1990)
12. 江南和幸, 吉田智信, *J. Japan Inst. Met.*, **49**, 1009 (1985)
13. J.K. Park, I.S. Chung, *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **12**, 1101 (1988)
14. J.K.L. Lai, C.Y. Chung, *Proc. of Int. Symp. on Shape Memory Materials*, 329 (1994)
15. J.Y. Lee, K.K. Jee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **36**, 803 (1996)
16. D.N. Adnyana, *Metallographie*, **18**, 187 (1985)