# $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ 합금의 변태톡성 및 기계적 성질에 미치는 가공열처리의 영향 

김춘동－이영수－양퀀승－장우양－강조원－백숭남－곽사흐 조선대학교 공과대학 금속－재료공학부

# The Effect of Thermomechanical Treatment on the Transformation Characteristics and Mechanical Properties in a $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ Alloy 

C．D．Kim，Y．S．Lee，G．S．Yang，W．Y．Jang，J．W．Kang，S．N．Baek and S．H．Gwak<br>Division of Materials and Metallurgical Engineering，Chosun University，Kwangju 501－759，Korea


#### Abstract

The distribution of the second phase，the change of transformation temperature and mechanical properties with thermomechanical treatment conditions were investigated by metallography，calorimetry，EDS，tensile test and fractography in a $\mathrm{Cu}-$ $\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ alloy． The cast structure revealed Ti－rich precipitates（ $\mathrm{X}_{\mathrm{L}}$ phase）between dendrite arms， which have been identified as $(\mathrm{Cu}, \mathrm{Ni})_{2} \mathrm{TiAl}$ intermetallic compounds．By homogenizing above $900^{\circ} \mathrm{C}$ ，the $\mathrm{X}_{\mathrm{L}}$ phase was melted in the matrix，while the Xs phase was precipitated in matrix and the volume fraction of it was increased． When hot－rolled specimen was betatized below $750^{\circ} \mathrm{C}$ ，recrystallization could not be observed．However，the specimen betatized above $800^{\circ} \mathrm{C}$ was recrystallized and the grain size was about $50 \mu \mathrm{~m}$ ，while Xs phase was precipitated in matrix． With raising betatizing temperature， $\mathrm{Ms}_{\mathrm{s}}$ and $\mathrm{As}_{\mathrm{s}}$ temperatures were fallen and transformation hysteresis became larger．The strain of the specimen betatized at $800^{\circ} \mathrm{C}$ was $8.2 \%$ as maximum value．The maximum shape recovery rate could be obtained in the specimen betatized at $800^{\circ} \mathrm{C}$ but it was decreased due to the presence of Xs phase with increasing betatizing temperature．


Key words ：Cu－Al－Ni－Ti－Mn alloy，Thermomechanical Treatment，Martensitic transformation characteristics，Mechanical properties，Shape recovery．

## 1．서 론

재료 스스로가 외부의 환경변화를 감지하여 제 어할 수 있는 기능을 갖는 지능재료는 형상기억합 금，압전재료，광섬유，자왜재료 등이 있으며 이들 재료들은 온도센서，엑츄에이터．유체흐름제어소자

> 등으로 응용되고 있다. 특히 형상기억합금은 합금 자체가 외부의 온도변화에 대하여 큰 회복력 및 회복스트레인을 나타내기 때문에 형상변화를 이용 한 엑츄에이터. 로봇 그리퍼의 위치제어, 인공위성 태양전지판의 진동제어 등에 적용하려는 연구가 진행되고 있다.

현재 형상기억소자로서 상용화되어 있는 $\mathrm{Cu}-$ $\mathrm{Zn}-\mathrm{Al}$ 계 합금 ${ }^{1)}$ 및 $\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}$ 계 합금은 ${ }^{231}$ 여러 가지 우수한 특성에도 불구하고 변태온도가 $100^{\circ} \mathrm{C}$ 이하 로 낮기 때문에 웅용에 많은 제한을 받고 있다. 이 러한 이유로 현재 고온용 합금으로서 검토되고 있 는 합금계는 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 계 합금 $\left.{ }^{4}-8\right)$, $\mathrm{Ni}-\mathrm{Al}$ 계 합금 ${ }^{9)}$, $\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{X}\left(\mathrm{X}=\mathrm{Zr}, \mathrm{Hf}, \mathrm{Pd}\right.$ 및 Pt 둥) 계 합금 ${ }^{23)}$ 둥이 고려되고 있으나 고온에서의 상변화, 합금의 취성 또는 고가의 함금원소를 함유하고 있기 때문에 합 금개발을 지연시키고 있다.
이 중에서 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 계 합금은 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Zn}-\mathrm{Al}$ 계 합금 에 비해 형상기억능이 우수하며 급냉한 시편에서 도 마르텐사이트의 안정화가 일어나지 않고 변태 온도에 대한 안정성 때문에 고온용 형상기억소자 로의 사용이 검토되고 있다 ${ }^{4-8)}$. 그러나 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 계 합금은 조대한 결정립 ${ }^{5}$, 높은 탄성이방성 및 취약 한 $\mathrm{CusAl4}$ 상 ${ }^{6}$ 의 석출 등에 의해 가공중 입졔파괴 를 일으키며 또한 시효중 준안정한 모상의 분해에 의해 $\gamma$ 상이 석출하여 변태온도 및 변태 히스테리 스가 변하거나 헝상기억효과가 저하된다. 특히 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 계 합금에서 기계적 성질의 저하는 고온 용 형상기억소자로서 실용화에 많은 장애요인이 되고 있으며 이러한 기졔적 성질을 개선하기 위해 서 $\mathrm{Ti}, \mathrm{Co}, \mathrm{Zr}$ 및 B 둥과 같은 합금원소를 첨가하 여 결정립 크기가 100 mm 이하인 합금을 제조하고 있다. 그러나 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 계 합금에 결정립 미세화 또는 변태온도 조정을 목적으로 Ti와 Mn 을 첨가 한 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ 계 합금의 경우, 기지 내에 존 재하는 직경이 수 mm 인 X L 상 또는 수십 mm 인 Xs 상-8)에 의해 변태거동, 열처리, 규칙화 및 시효저 동 등이 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni} 3$ 원계 합금보다 복잡한 양상을 보이며 기지의 화학조성을 변화시켜 변태온도 변 화를 야기한다.

따라서 본 연구에서는 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 합금에 결정립 의 미세화와 변태점을 조정할 목적으로 $1 \mathrm{wt} \% \mathrm{Ti}$ 및 $2 \mathrm{wt} \% \mathrm{Mn}$ 을 첨가한 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ 5원계 합금을 제조하여 가공열처리 조건에 따른 석출물 의 크기, 분포 및 형태의 변화, 마르텐사이트의
morphology 및 변태특성의 변화를 조사하였으며, betatizing 조건이 미세조직, 변태특성, 기계적 성질 및 형상기억능 등에 미치는 영향에 대하여 연구하 였다.

## 2. 실험방법

## 2. 1. 합금용해 및 균질화처리

고주파 진공유도용해로를 이용하여 Ar 가스 분 위기에서 $\mathrm{Cu}-12.3 \mathrm{wt} \% \mathrm{Al}-4.8 \mathrm{wt} \% \mathrm{Ni}-1.1 \mathrm{wt} \% \mathrm{Ti}-$ $2.1 \mathrm{wt} \% \mathrm{Mn}$ 의 화학조성을 갖는 합금을 용해하여 2 kg 의 주괴를 얻었다. 또한 주괴는 $\beta$ 상 영역의 온도 인 $800^{\circ} \mathrm{C}, 850^{\circ} \mathrm{C}, 900^{\circ} \mathrm{C}, 950^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $1000^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 24 시 간 동안 균질화처리를 하였다.

## 2. 2. 가공열처리

압하율에 따른 압연조직을 비교하기 위하여 850 ${ }^{\circ}$ C에서 24 시간 동안 균질화 처리한 주괴로부터 열 간압연용 시편을 제작하여 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 각각 $5 \%$ 또 는 $20 \%$ 의 압하율로 열간압연하였다. 또한 열간압 연한 시편은 $750 \sim 950^{\circ} \mathrm{C}$ 온도구간에서 30 분간 유 지한 후 $0^{\circ} \mathrm{C}$ 의 $5 \% \mathrm{KOH}$ 수용액에 급냉하였으며 이에 따른 석출물의 크기, 분포 및 결정립 크기의 변화 등을 조사하였다.

## 2. 3. 변태온도 측정 및 미세조직 관찰

시차주사열량계를 이용하여 30 mg 의 시편을 $20 \sim$ $250^{\circ} \mathrm{C}$ 온도구간에서 $20^{\circ} \mathrm{C} / \mathrm{min}$ 의 속도로 가열.냉 각하여 2 번째 싸이클의 발열 및 흡열 곡선으로부 터 Ms 및 As 온도를 측정하였다. 미세조직은 메 탄올 700 ml 와 질산 300 ml 의 혼합용액에서 전해연 마 한 후 염산 $30 \mathrm{~m} / \mathrm{FeCls} 10 \mathrm{~g}$, 중류수 120 ml 의 부 식액으로 엣칭한 다음 광학현미경과 주사전자현미 경을 이용하여 관찰하였다. 또한 두께 $50 \mathrm{\mu m}$ 의 시편 을 jet polisher에서 메탄올+질산 혼합용액으로 천 공한 후 투과전자현미경을 사용하여 마르텐사이트 morphology 및 기지 내의 석출물(X」상 및 Xs 상)을 관찰하였다.

## 2．4．인장시험 및 파면관찰

Betatizing 온도에 따른 인장성질 및 퐈괴양상의 변화를 조사하기 위하여 0.8 mm 두께의 판재를 ASTM sub－size 규격으로 가공한 후 cross－head speed $1 \mathrm{~mm} / \mathrm{min}$ 의 조건에서 인장시험 하여 연신율 및 인장응력을 측정하였다．또한 인장 파단면의 파 괴양상의 변화는 주사전자현미경으로 관찰하였다．

## 2．5．형상회복률 측정

Betatizing 온도 및 시간에 따른 헝상회복률은 회 전축의 직경이 50 mm ，롤 간격이 12 mm 인 지그를 이 용하여 $0.8 \mathrm{t} \times 170 \ell \times 10 \mathrm{w}(\mathrm{mm})$ 의 판재를 일정한 각 도로 bending한 후 Af 온도 이상으로 가열한후 가 열 전•후의 굽힘각을 측정하여 구하였다．

## 3．실험결과 및 고찰

## 3．1．균질화처리온도에 따른 미세조직 및 변태톡

 성의 변화Fig． 1 은 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 계 합금에 Ti 와 Mn 을 첨가하 여 고주파 진공유도용해로에서 용해한 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}^{-} \mathrm{Ni}^{-}$ $\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ 계 합금의 주조조직을 나타낸다．Fig．1（a）와 같이 대부분의 정출물은 수지상정 사이에 망상으 로 존재하고 있으며 또한 주괴가 냉각되는 동안

고온의 $\beta$ 상은 $\beta \rightarrow 18 \mathrm{R}$ 변태에 의해 마르텐사이트로 변태하였다．또한 Fig．1（a）에서 관찰된 정출물을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 정출물은 Fig． 1 （b）와 같이 그 크기가 $1 \mu \mathrm{~m}$ 내외인 구상 또는 봉상 의 형태로 존재하였다．

균질화처리 온도에 따른 정출물의 용입상태와 마르텐사이트의 morphology를 조사하기 위하여 $800^{\circ} \mathrm{C} \sim 1000^{\circ} \mathrm{C}$ 온도구간에서 $50^{\circ} \mathrm{C}$ 간격으로 24 시간 동안 균질화처리한 시편들의 미제조직은 Fig．2와 같다． $800^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 24 시간 동안 균질화처리한 시편들 의 미세조직인 Fig．2（a）는 주방상태와 거의 유사 하나 균질화처리 온도가 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 인 Fig .2 （b）의 경우 정출물의 일부가 기지 내에 용입되어 있으며 마르 텐시이트의 plate는 잘 발달되어 있었다．그러나 간 질화처리 온도가 $900^{\circ} \mathrm{C}, 950^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $1000^{\circ} \mathrm{C}$ 인 Fig． 2（c），（d）및（e）에서는 정출물의 대부분이 기지 내에 용입됨과 동시에 기지에 미세한 석출물（Xs 상）이 생성되며 균질화처리 온도가 상승함에 따라 $X s$ 상의 체적분율은 증가하였다．또한 $\mathrm{X}_{\mathrm{s}}$ 상 이외에 $2 \sim 3 \mu \mathrm{~m}$ 내외의 구상 석출물（ $\mathrm{XL}_{\mathrm{L}}$ 상）이 관찰되며 균 질화처리 온도가 상승함에 따라 이러한 구상 석출 물 $\left(\mathrm{X}_{\mathrm{L}}\right.$ 상 $)$ 의 크기는 성장하였다．

Fig． 3 및 Fig． 4 는 $800^{\circ} \mathrm{C} \sim 1000^{\circ} \mathrm{C}$ 온도구간에서 균질화 처리한 시편들의 열분석시험 결과를 나타


Fig．1．Cast structure of $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ alloy：
（a）optical micrograph and
（b）scanning electron micrograph．


Fig. 2. Microstructural change with homogenizing temperatures;
(a) $800^{\circ} \mathrm{C} \times 24 \mathrm{hr}$,
(b) $850^{\circ} \mathrm{C} \times 24 \mathrm{hr}$,
(c) $900^{\circ} \mathrm{C} \times 24 \mathrm{hr}$,
(d) $950^{\circ} \mathrm{C} \times 24 \mathrm{hr}$ and
(e) $1000^{\circ} \mathrm{C} \times 24 \mathrm{hr}$.

낸다. Fig. 3 은 균질화처리 온도에 따른 변태온도의 변화를 나타낸 것으로서 주방상태에서 Ms 및 As 온도는 각각 $68^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $83^{\circ} \mathrm{C}$ 이었다. 그러나 균질화 처리 온도가 높아 질수록 변태온도는 상승하여 균 질화처리 온도가 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 인 경우 Ms 및 As 온도는 각각 $106^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $108^{\circ} \mathrm{C}$ 로 최고치를 나타냈으나 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 이상의 온도에서는 변태온도는 저하하였다. Fig. 4

는 균질화처리 온도에 따른 heat flow의 변화를 나 타낸 것이다. 변태온도 변화와 마찬가지로 heat flow는 균질화처리 온도가 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 에서는 최대치를 나타내나 그 이상 또는 그 이하의 온도 에서는 감소하는 경향을 나타냈다. 이와 같이 균질 화처리 온도에 따라 변태온도 또는 heat flow가 변 화하는 이유는 Fig. 2와 같이 균질화처리 조건에


Fig．3．Variation of transformation temperatures with homogenizing temperatures．


Fig．4．Variation of heat flow for forward and reverse transformations with homogenizing temperatures．

따라 미세조직이 다르기 때문이다．즉 Fig．2로부터 변태온도가 높거나 heat flow 양이 큰 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 인 경우에는 응고시 정출된 정출물 또는 석 출물의 양이 비교적 적은 반면에 변태온도가 낮고 heat flow 의 양이 적은 $800^{\circ} \mathrm{C}, 950^{\circ} \mathrm{C}$ 또는 $1000^{\circ} \mathrm{C}$ 의 경우에는 주조조직을 그대로 유지하고 있거나 또 는 Xs 상의 체적분율은 증가함을 알 수 있다．따라 서 균질화처리 온도가 너무 낮아 미세편석이 존재 하거나 균질화처리 온도가 상대적으로 높아 $\mathrm{X}_{s}$ 상 과 같은 석출물이 기지 내에 존재하게 되면 모상 의 일부가 안정하게 되고 모상 $\rightarrow$ 마르텐사이트

변태에 더 큰 변태구동력이 필요하게 되므로 더 낮은 온도에서 변태가 개시되거나 변태량은 감소 하게 된다．

Fig．5는 EDS 를 이용하여 석출물 $\left(\mathrm{X}_{\perp}\right.$ 상）을 선분 석한 결과를 나타낸 것으로서 $\mathrm{Ti}, \mathrm{Ni}$ 및 Al 의 화학 조성은 기지의 화학조성보다 높으나 Mn 과 Cu 의 화학조성은 기지와 거의 같은 값을 나타냈으며 이 러한 결과는 $\mathrm{X}_{\mathrm{L}}$ 상이 $\mathrm{Al}, \mathrm{Ni}$ 및 Ti 과잉의 화합물임 을 의미한다．Table 1은 Fig．5의 선분석 결과를 기초로 마르텐사이트， $\mathrm{X}_{\mathrm{L}}$ 상 및 $\mathrm{X}_{\mathrm{s}}$ 상의 화학조성 을 정량분석한 결과를 나타낸 것으로서 기지인 마르텐사이트는 합금의 화학조성과 거의 동일한 값을 가지고 있으나 $\mathrm{X} \perp$ 상은 $\mathrm{Cu}, \mathrm{Al}, \mathrm{Ni}$ 및 Ti 가 원

Table 1．Chemical composition of matrix， martensite and precipitates．

|  | Cu | Al | Ni | Ti | Mn |
| :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
| matrix | 81.8 | 11.1 | 4.3 | 0.3 | 2.5 |
| martensite | 81.5 | 11.2 | 4.4 | 0.3 | 2.4 |
| $\mathrm{XL}_{\mathrm{L}}$ | 31.6 | 13.2 | 31.6 | 23,2 | 0.8 |
| $(24.9)$ | $(24.6)$ | $(25.3)$ | $(24.5)$ | $(0.7)$ |  |
| matrix +Xs | 74.4 | 12.9 | 7.4 | 2.3 | 2.2 |

The numbers in the parenthesis indicate the atonlic percent of $X_{L}$ phace．


Fig．5．Line scan profile of matrix and $X_{L}$ precipitates．

자비로 각각 $1: 1: 1: 1$ 인 $(\mathrm{Cu}, \mathrm{Ni}) 2 \mathrm{TiAl}$ 금속간화합물 임을 알 수 있었다. 또한 Xs 상의 경우에는 크기가 1 mm 이하이기 때문에 분석시 Xs 상 주위의 화학조 성이 포함되어 정확한 결과를 기대할 수는 없었으 나 기지에 비해 $\mathrm{Al}, \mathrm{Ni}$ 및 Ti 의 농도가 높은 것으 로 보아 Al Ni 및 Ti 과잉의 금속간화합물로 판단 되었다.

## 3. 2. 가공열처리 조건에 따른 미세조직 및 변태 특성의 변화

## 3. 2. 1 열간압연

균질화처리 온도에 따른 변태온도 및 heat flow 변화를 조사한 결과로부터 균질화처리 온도는 850 ${ }^{\circ} \mathrm{C}$ 가 적절한 것으로 판단되었다. 열간압연 조건에 따른 석출물의 분포상태 및 결정립의 변형정도를 조사하기 위하여 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 24 시간 동안 균질화처 리하여 같은 온도에서 최종 두께감소율이 각각 $25 \%, 85 \%$ 및 $92.5 \%$ 이 되도록 열간압연하였으며 이 때의 미세조직은 Fig. 6 과 같다. 최종 두께감소 율이 $25 \%$ 인 Fig. 6(a)에서는 결정립 내에 균일하 게 분포한 석출물이 관찰되었으며 결정립은 열간 압연중에 일부 재결정이 일어나 등축립에 가까운 결정립을 나타쌨다. 한편 이보다 최종 두께감소율 이 큰 Fig. 6(b) 및 (c) 의 경우에는 Fig. 6(a)에 비 해 그 크기가 작은 석출물이 압연방향으로 띠상으 로 분포하고 있었으며 결정립은 압연방향으로 연 신되어 있었다. 이러한 이유는 Fig. 6(a)에 비해 최 종 두께감소율이 큰 Fig. 6(b) 및 (c)의 경우에는 열간압연시 축적된 소성변형에너지가 크게 되어 열간압연중 재결정이 일어나지 못하고 석출물 역 시 열간압연 방향으로 변형되어 띠상으로 분포하 기 때문이다.

## 3. 2. 2. Betatizing 처리

Betatizing 온도에 따른 미세조직의 변화를 조사 하기 위하여 최종 두께감소율이 $92.5 \%$ 인 열간압연 판재를 각각 $750 \sim 950^{\circ} \mathrm{C}$ 구간에서 30 분 동안 유지 한 후 $0^{\circ} \mathrm{C}$ 의 $5 \% \mathrm{KOH}$ 수용액에 급냉하였으며 이


Fig. 6. Microstructural change with the ratio of thickness reduction at 850 ${ }^{\circ} \mathrm{C}$; (a) $5 \%$ ( $5 \% /$ pass), (b) $85 \%$ ( $20 \% /$ pass) and (c) $92.5 \%$ ( $20 \% /$ pass).

때 미세조직은 Fig. 7과 같다. Betatizing 온도가 $750^{\circ} \mathrm{C}$ 인 Fig. $7(\mathrm{a})$ 의 경우 재결정은 거의 일어나지 않았으며 압연조직과 거의 유사한 미세조직을 나


Fig．7．Microsturctural change with betatizing temperatures：
（a） $750^{\circ} \mathrm{C}$ ，
（b） $800^{\circ} \mathrm{C}$ ，
（c） $850^{\circ} \mathrm{C}$ ．
（d） $900^{\circ} \mathrm{C}$ and
（e） $950^{\circ} \mathrm{C}$ ．

타냈다．Betatizing 온도가 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 인 Fig． 7 （b）및（c）에서는 일부 재결정이 진행되어 등축 립이 관찰되었으나 아직 재결정이 충분히 일어나 지 않은 변형된 결정립 내에서는 wave상의 변형

된 마르텐사이트 plate들이 관찰되었다．한편 betatizing 온도가 이보다 높은 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 의 미세조직을 나타낸 Fig． 7 （d）예서는 재결정은 거의 완료되어 $50 \mu \mathrm{~m}$ 내외의 등축립을 관찰할 수 있었으며 결정립


Fig. 8. Variation of transformation temperature with betatizing temperatures after hot-rolling:
(a) $750^{\circ} \mathrm{C}$,
(b) $800^{\circ} \mathrm{C}$,
(c) $850^{\circ} \mathrm{C}$,
(d) $900^{\circ} \mathrm{C}$ and
(e) $950^{\circ} \mathrm{C}$.

내의 마르텐사이트 plate들 역시 잘 발달되어 있으 나 betatizing 온도가 $950^{\circ} \mathrm{C}$ 인 Fig. 7(e)에서는 결정 립은 성장하였다. 또한 전체적으로 압연방향에 대 해 따상으로 분포하고 있는 $\mathrm{X}_{\mathrm{L}}$ 상은 betatizing 온도 가 상승함에 따라 기지에 일부 용입하는 경향을 나타냈다.
Fig. 8은 Fig. 7과 같은 조건에서 betatizing 처리 한 시편들의 열분석시험 결과로부터 구한 Ms 및 As 온도 변화를 나타낸다. Ms 및 As 온도는 betatizing 온도가 상승함에 따라 거의 직선적으로 저하하였으며 변태히스테리시스 $(\triangle T=A s-M s)$ 는 증가하는 경향을 나타냈다. 일반적으로 $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}$ 삼원계 합금에서는 가공 후 betatizing 온도가 상승 함에 따라 변태온도는 상승하는 것이으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 8 과 같이 betatizing 온도의 상숭 에 의해 Ms 및 As 온도가 저하하는 이유는 betatizing 온도가 상숭함에 따라 재결정이 일어나 기는 하나 동시에 기지 내에 Xs상이 석출되어 마 르텐사이트 변태를 방해하기 때문이다.

Fig. 9 는 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 betatizing 처리한 후 급냉한 시편의 투과전자현미경 사진을 나타낸다. Fig. 9(a) 는 마르텐사이트 plate를 나타낸 것으로 plate는 열 탄성 마르텐사이트의 특징인 쌍정을 나타내고 있

으며 쌍정 내에는 적충결함과 XL 상들을 관찰할 수 있다. Fig. 9 (b)는 마르텐사이트의 제한시야 회절상 을 나타낸 것으로 마르텐사이트는 18 R 구조임을 알 수 있다. 한편 Fig. 9(c) 및 (d)는 기지 내의 석 출상인 XL 상 및 Xs 상을 각각 나타낸다. Fig. 9(c) 는 크기가 대략 1 m 인 XL 상을 나타낸 것으로서 $\mathrm{XL}_{\mathrm{L}}$ 상 주위에는 매우 미세한 마르텐사이트 plate들이 관찰되었으며 이러한 미세한 마르텐사이트 plate들 은 XL 상 석출시 XL 상 주위에 형성되는 변형장 (strain field)에 의해 생성된 것으로 판단된다5.6). Fig. 9(d)는 마르텐사이트 내에 존재하는 Xs 상 ( $\downarrow$ ) 으로서 그 크기는 대략 5 mm 내외이었으며 Xs 상 주 위의 마르텐사이트는 변형되어 있음을 알 수 있다. 이러한 Xs 상의 존재에 의한 마르텐사이트의 변형 은 Fig. 8과 같은 Ms 및 As 온도의 변화와 밀접한 관련이 있다. 즉 Fig. 8에서 betatizing 온도가 높아 짐에 따라 결정립 크기가 커지더라도 기지 내의 $\mathrm{X}_{\mathrm{s}}$ 상의 체적분율이 증가하게 되면 마르텐사이트 변태는 방해를 받게 되며 이에 따라 Ms 및 As 온 도는 저하하게 된다. 그러나 Fig. 8에서 Ms 온도의 저하 폭이 As 온도에 비해 큰 것은 정변태 또는 역변태시 축적되는 탄성변형에너지 또는 소성변형 에너지에 미치는 Xs 상의 영향이 같지 않기 때문이 다. 즉 Ms 온도에서 모상으로부터 핵생성된 마르 텐사이트는 온도가 저하함에 따라 성장을 하게 되 나 Fig. 9(d)와 같이 기지 내의 Xs상에 의해 마르 텐사이트의 성장은 방해를 받게 되고 이 때 Xs상/ 마르텐사이트 계면에는 변형에너지가 축적된다. 그 러나 가열시에는 계면에 축적된 탄성변형에너지가 역변태 즉, 마르텐사이트 $\rightarrow$ 모상 변태를 돕는 방향 으로 작용하기 때문에 As 온도의 저하 폭은 Ms 온도의 저하 폭에 비해 그리 크지 않게 된다.

## 3. 3. Betatizing조건에 따른 제 특성변화

## 3. 3. 1. 인장성질 및 파단면

Fig. 10 은 betatizing 온도에 따른 응력-변형률 곡 선의 변화를 나타낸 것이다. $750^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 betatizing처 리한 경우 변형률은 $3.8 \%$ 이었으나 이보다 높은 온


Fig．9．Bright field image of as－quenched $\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni}-\mathrm{Ti}-\mathrm{Mn}$ showing difference phase；
（a） 18 R martensite，（b） SAD patterns（zone is［OTO］
（c）martensite and $\mathrm{X}_{\mathrm{L}}$ phases and
（d）Xs phases．

도인 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 의 경우에는 변형률은 $8.2 \%$ 로 최대치를 나타넸다．그러나 betatizing 온도가 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 로 상승하면 변형률은 다시 $5 \sim 6 \%$ 로 저하하였다． 또한 항복응력은 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 의 경우 $15.7 \mathrm{~kg} / \mathrm{mm}$ 로서 가장 낮은 값을 나타냈으며 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 이상 또는 그 이하의 온도에서는 보다 큰 값을 나타냈다．

일반적으로 형상기억합금을 마르텐사이트 상태 에서 변형하게 되면 응력이 증가함에 따라 마르텐 사이트의 탄성변형 $\rightarrow$ 쌍정계면의 이동에 의한 마르 텐사이트의 변형 $\rightarrow$ 변형된 마르탠사이트의 탄성변

형 $\rightarrow$ 전위의 이동에 의한 변형된 마르텐사이트의 소성변형이 일어나게 된다 ${ }^{11}$ ．톡히 쌍정계면의 이 동에 의한 마르텐사이트의 변형은 형상기억효과와 직접적인 관련이 있으며 응력－변형률 곡선상의 왜 곡으로 나타낸다．Fig． 10 에서 보면 이러한 마르텐 사이트 변형의 전형적인 특징인 응력－변형률 곡선 상의 왜곡을 관찰할 수 있으며 이러한 응력－변형 률 곡선상의 왜곡의 정도는 항복응력이 가장 낮고 변형률이 큰 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 의 경우가 가장 크게 나타났다．
인장퐈단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과는


Fig. 10. Change of stress-strain curves with betatizing temperatures;
(a) $750^{\circ} \mathrm{C}$,
(b) $800^{\circ} \mathrm{C}$,
(c) $850^{\circ} \mathrm{C}$ and
(d) $900^{\circ} \mathrm{C}$.


Fig. 11. Fractographs showing tensile fracture surface with betatizing temperatures;
(a) $750^{\circ} \mathrm{C}$,
(b) $800^{\circ} \mathrm{C}$,
(c) $850^{\circ} \mathrm{C}$ and
(d) $900^{\circ} \mathrm{C}$.

## 3．3．2．형상회복툴

Fig．12는 굽힘 변형에 의한 초기 변형률이 $38 \%$ 일 때 betatizing 온도에 따른 형상회복률의 변화를 나타낸다． $750^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 betetizing한 경우 형상회복률 은 $96.5 \%$ 이었으나 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 의 경우에는 $98.8 \%$ 로 최 대 형상회복률을 나타냈다．그러나 betatizing 온도 가 $850^{\circ} \mathrm{C}, 900^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $950^{\circ} \mathrm{C}$ 로 상숭함에 따라 형상회 복률은 $97 \%$ 내외로 저하하였다．이러한 이유는 Fig．9의 미세조직 관찰로부터 알 수 있는 바와 같 이 betatizing 온도가 상승하면 재결정이 진행되기 는 하나 동시에 기지 내에 $\mathrm{X} s$ 상이 석출되어 $\mathrm{X} s$ 상 에 의해 마르텐사이트변태가 방해를 받기 때문이 다．

## 4．결 론

$\mathrm{Cu}-\mathrm{Al}-\mathrm{Ni} 3$ 원계 합금에 Ti 및 Mn 을 첨가한 $\mathrm{Cu}-$ $12.3 \mathrm{wt} \% \mathrm{Al}-4.8 \mathrm{wt} \% \mathrm{Ni}-1.1 \mathrm{wt} \% \mathrm{Ti}-2.1 \mathrm{wt} \% \mathrm{Mn} 5$ 원계 합금에서 가공열처리 조건에 따른 미세조직，변태 톡성 및 기계적 성질 등을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다．

1）주방상태에서는 수지상정사이에 정출물이 존 재하였으며 이러한 정출물은 $(\mathrm{Cu}, \mathrm{Ni})_{2} \mathrm{TiAl}$ 금속간 화합물로 확인되었다．정출물은 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 이상의 균질 화처리에 의해 기지에 용입되었으나 동시에 X $\mathrm{X}_{\mathrm{s}}$ 상 이 생성되었으며 그 체적분울은 균질화처리 온도


Fig．12．Variation of shape recovery rate with betatizing temperatures．

가 높아 질수록 증가하였다．
2）열간압연 판재를 각각 $750 \sim 950^{\circ} \mathrm{C}$ 구간에서 betatizing한 경우 betatizing 온도가 $750^{\circ} \mathrm{C}$ 인 경우 재결정은 거의 일어나지 않았다．그러나 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 에서는 일부 재결정이 진행되었으며 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 에 서는 재결정이 거의 완료되어 50 山ा 내외의 둥축립 을 관찰할 수 있었다．
3） Ms 및 As 온도는 betatizing 온도가 상승함에 따라 저하하였다．이 때 Ms 온도의 저하 폭은 As 온도에 비해 컸으며 이에 따라 변태히스테리시스 （ $\triangle \mathrm{T}=\mathrm{As}-\mathrm{Ms}$ ）는 증가하는 경향을 나타냈다．

4）인장변형률은 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 betatizing처리한 경 우 $8.2 \%$ 로 최대치를 나타냈으나 betatizing 온도가 $850^{\circ} \mathrm{C}$ 및 $900^{\circ} \mathrm{C}$ 로 상승하면 변형률은 다시 $5 \sim 6 \%$ 로 저하하였다．또한 항복응력은 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 의 경우 15.7 $\mathrm{kg} / \mathrm{mi}$ 로서 가장 낮은 값을 나타냈으며 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 이상 또는 그 이하의 온도에서는 이 보다 큰 값을 나타 냈다．

5）헝상희복율은 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 에서 betatizing 처리한 경 우 $98.8 \%$ 로 최대치를 나타냈으며 $800^{\circ} \mathrm{C}$ 이상에서 는 감소하였다．이러한 이유는 betatizing 온도가 상 숭하면 재결정과 동시에 기지 내에 $\mathrm{Xs}_{\mathrm{s}}$ 상이 석출되 어 $\mathrm{X} s$ 상에 의해 마르텐사이트변태가 방해를 받기 때문이다．

## 후 기

이 논문은 1993 년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사를 드립니다．

## 참 고 문 헌

（1）T．Xiao，G．P．Johari and C．Mai；Metall． Trans．A，24A（1993） 2743.
（2）K．Goubaa，L．Jordan，M．Masse and G． Bouguet；Scnipta Metall， 25 （1992） 1163.
（3）Zhang Gui－lin，Xu Feng，Liu Wen－hong and Hu Wen－xiang；J．Mater．Sci．Letter，11（1992）
433.
(4) I. Hurtado, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, C. Dauwe and J. Van Humbeeck; J. Phys. IV, 5 (1995) C8-949.
(5) W. H. Zou, H. Y. Peng, R. Wang, J. Gui and D. Z. Yang; Acta Metall Mater., 43 (1995) 3009.
(6) I. Hurtado, P. Ratchev, J. Van Humbeeck and L. Delaey; Acta Mater., 44 (1996) 3299.
(7) D. Dunne, J. Van Humbeeck and $M$. Chandrasekaran: Mater. Sci. Forum, 56-58
(1990) 463.
(8) H. Y. Peng, Y. D. Yu and D. X. Li; Acta Mater., 44 (1997) 5153.
(9) E. P. George, C. T. Liu, J. A. Horton, C. J. Sparks, M. Kao, H. Kunsmann and T. King; Mater. Character., 32 (1994) 139.
(10) Ming H. Wu; Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, (1990) 69.
(11) C. M. Wayman and T. W. Duerig; ibid, (1990) 3.

