

Cu-Al-Ni계 단결정 합금의 마르텐사이트 변태특성에 미치는 열처리의 영향

김영삼 · 장우양

조선대학교 금속·재료공학부, BK21 핵심사업팀

The Effect of Heat Treatment on the Martensitic Transformation in an Cu-Al-Ni Single Crystal

Y. S. Kim and W. Y. Jang

Dept. of Met. & Mater. Engr, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract The effects of betatizing and aging temperatures on the martensitic transformation characteristics in an Cu-13.4wt%Al-4.2wt%Ni single crystal have been studied. Microstructures show that the specimen betatized above 800°C has only β_1' martensite while the specimen betatized of below 700°C has two phases i.e., $\beta_1' + \gamma_2$. When betatizing temperature increase from 600°C upto 900°C, Ms and As temperatures decrease due to the dissolution of which γ_2 phase depletes Al content in the matrix thereafter makes the both Ms and As temperatures significantly increased. Ms and As temperatures of the specimen aged at 200°C are relatively stable but those of the specimen aged at 300°C are shifted rapidly with aging time, especially within the first 30min.

(Received April 26, 2000)

Key words: Cu-Al-Ni single crystal, Betatizing, Aging, Martensitic transformation

1. 서 론

형상기억합금은 합금자체가 외부의 온도변화에 대하여 큰 회복력(50 kg/mm²)을 갖고 형상변화를 하기 때문에 액추에이터의 기능을 기대할 수 있다[1]. 형상기억 액추에이터는 기존의 모터 또는 유공압에 의해 작동되는 액추에이터에 비해 신뢰성, 큰 스트로크, 간단한 메카니즘, 무소음, 무중력상태에서의 동작 가능성 또는 큰 출력/무게비 등의 장점을 갖기 때문에 기존의 액추에이터와는 용도가 다른 마이크로 로봇, 반도체 제조공정, 자동차, 항공기 및 우주선 등의 부품으로의 응용이 가능하다.

이러한 특성을 갖는 형상기억소재로서 현재까지 실용화되고 있는 합금계는 Ni-Ti-X계[2,3] 및 Cu-Zn-Al-X계[4]와 같은 2종류의 합금계를 들 수 있으나 이들 합금의 여러 가지 우수한 특성에도 불구하고 사용온도가 100°C이하로 낮기 때문에 응용에 많은 제한을 받고 있다. 현재 100°C 이상의 고온에서 사용이 검토되고 있는 합금계는 Cu-Al-Ni계[5,6], Ni-Al계[7], Ni-Ti-X(X = Pd, Pt 및 Hf 등)계[2,3] 및 Cu-Zr-X계[8] 등이 고려되고 있다. 이 중에서 Cu-Al-Ni계 합금은 변태온도에

대한 안정성이 인정되어 고온에서의 사용이 가능하나 단결정 합금의 경우 조대한 결정립에 기인한 입계파괴, 고온에서의 유사 크립변형 또는 열악한 가공성 때문에 공업적인 응용에는 많은 제한이 따른다.

최근 Cu-Al-Ni계 합금의 기계적 성질을 개선하고 동시에 적절한 결정방위의 선택에 의해 회복 스트레인을 개선하기 위하여 단결정 제조에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다[5,6,9]. 그러나 단결정이 갖는 비등방성(anisotropy)때문에 적절한 형상기억특성, 기계적 성질 및 물리적 성질 등을 얻기 위해서는 적절한 방위 선택이 필요하다[9]. 특히 Cu-Al-Ni계 단결정 합금에서는 합금조성이나 열처리조건 등에 따라 마르텐사이트의 구조가 복잡하게 나타나기 때문에 Cu-Al-Ni 단결정 합금에서의 상변태 특성 즉, 변태온도 및 변태 히스테리시스 변화 등이 검토되어야 한다.

본 연구에서는 Cu-Al-Ni계 단결정 합금의 공업적 응용을 위한 기초적인 연구로서 Cu-Al-Ni계 단결정 합금의 미세조직 특성을 관찰하였으며 또한 상 안정성에 미치는 열처리의 영향을 조사하기 위하여 betatizing 온도, 시효온도 및 시간에 따른 마르텐사이트변태 특성 즉,

변태온도 및 모상→마르텐사이트 변태시 heat flow의 변화 등에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 합금

합금은 러시아 Alkor사에서 제조한 ϕ 3 mm \times L 200 mm의 봉상의 단결정으로서 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Cu-Al-Ni single crystal (wt.%)

Chemical composition (wt.%)		
Cu	Al	Ni
bal.	13.4	4.2

2.2. 열처리

Betazing처리는 길이 방향으로 20 mm씩 절단한 시편들을 600~900°C로 유지한 수직형 관상로에서 각각 10분간 유지한 후 0°C 얼음물에 급냉하였다. 또한 시효에 따른 변태특성 및 상안정성을 조사하기 위하여 800°C에서 10분간 betazing 처리한 시편을 각각 200°C 또는 300°C로 유지한 KNO₃+NaNO₃의 혼합 염욕에 일정 시간 유지한 후 수냉하였다.

2.3. 미세조직 관찰

미세조직을 관찰하기 위하여 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 betazing 및 시효처리한 시편을 원주 방향으로 절단한 후 메탄올 750 ml와 질산 350 ml의 혼합용액에서 전해연마하였다. 전해연마후 K₂Cr₂O₇+H₂SO₄+H₂O+HCl 혼합용액에서 에칭하여 미세조직을 관찰하였다.

2.4. X선 회절시험

Betazing 및 시효처리한 시편들의 X선 회절시험은 CuK α 특성 X-선을 사용하였으며 관전압 35kV, 전류밀도 15 mA 및 주사속도 2°/min의 조건으로 50° < 2 θ < 80°의 범위에서 X선 회절상을 측정하였다.

2.5. 열분석 실험

Betazing 조건 및 시효조건에 따른 변태특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 열분석 실험을 하였다. 25 mg의 무게를 갖는 시편을 25°C~200°C 온도 구간에서

10°C/min의 속도로 냉각·가열하여 정변태 및 역변태시 발열 및 흡열곡선을 얻었으며 이로부터 M_s 온도, A_s 온도 및 변태 히스테리시스를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단결정 합금의 미세조직 특성

Fig. 1(a) 및 (b)는 단결정 합금의 절단면 및 측면 부위의 미세조직을 각각 나타낸 것으로서 절단면을 나타낸 Fig. 1(a)의 경우 마르텐사이트 플레이트가 잘 발달되어 있으나 측면 부위의 미세조직 사진을 나타낸 Fig. 1(b)의 경우에는 성장결합이 관찰되었다. 이러한 이유는 본 합금과 같이 Stepanov법에 의해 단결정을 제조하는 경우에는 결정 성장시 흑연 몰드와 용탕표면과의 반응, 계면의 온도 불균일 또는 미소편석의 발생이 일어나기 때문이다. 그러나 측면의 이러한 결합의 크기는 10 μ m 이내로 합금전체의 변태특성에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다. 한편 X선 회절시험결과 길이방향으로의 단결정 성장 방향은 [040] β_1 ' 이었으며 이는 모상의 [001] β_1 에 일치하였다.

3.2. Betazing조건에 따른 미세조직 변화

Fig. 1. Typical Microstructure of Cu-Al-Ni single crystal; (a) center and (b) surface.

Fig. 2. Microstructural change of Cu-Al-Ni single crystal with betatizing temperatures; (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C.

Cu-Al-Ni계 단결정 합금의 경우 낮은 결정 성장속도에 따라 상온에서 α , β_1' , γ_2 및 NiAl 등과 같은 평형상이 존재하기 때문에 β_1' 마르텐사이트를 얻기 위해서는 적절한 조건에서 betatizing처리를 하여야 한다.

Betatizing온도에 따른 미세조직 변화를 조사하기 위하여 600~900°C에서 각각 10분간 유지한 후 미세조직을 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)는 600°C 경우로 기지 내에 많은 석출물이 석출되어 있었다. 그러나 Fig. 2(b)와 같이 온도가 700°C로 상승하면 석출물의 체적분율은 현저히 감소하였으며 800°C 이상에서는 Fig. 2(c) 및 (d)와 같이 β_1' 마르텐사이트를 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 600°C에서 betatizing한 시편의 기지 내에 나타난 석출물의 화학조성을 EDS를 이용하여 선분석한 결과를 나타낸 것이다. 선분석 결과 석출물은 주로 Al 및 Ni의 금속간화합물로서 Cu-Al-Ni계에서 평형상으로 나타나는 Al과잉의 γ_2 임을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 3에서 석출물 즉 γ_2 상의 형태가 다결정 합금의 경우와는 다른 특징적인 형태를 보이는 이유는 석출물의 석출이 단결정 합금의 결정학적 성장방향과 관련이 있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 betatizing 온도에 따라 Fig. 3과 같이 상이한 미세조직을 갖는 시편들의 X선 회절시험 결과를

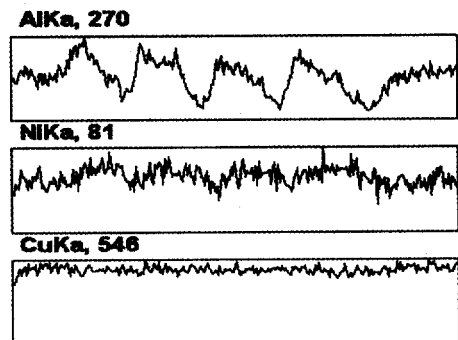


Fig. 3. Line analysis profile of the specimen betatized at 600°C for 10min.

나타낸다. Betatizing 온도가 600°C인 경우에는 β_1 및 γ_2 피크가 나타났다. 그러나 온도가 700°C로 상승하면 γ_2 피크 이외에 $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ 변태에 의하여 β_1' 마르텐사이트 피

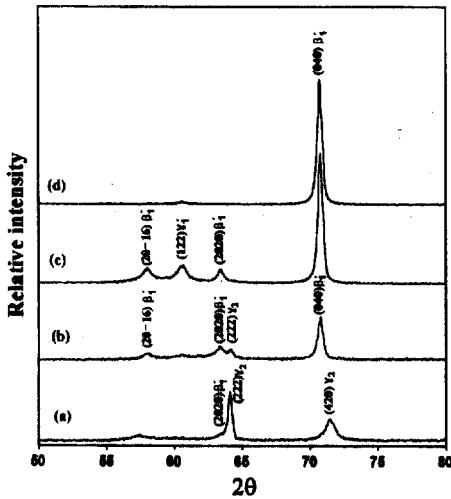


Fig. 4. X-ray diffraction profiles with betatizing temperatures; (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C.

크가 나타나기 시작하여 800°C 이상에서는 β_1' 마르텐사이트와 과공석 조성에서 나타나는 γ_1' 마르텐사이트 피크가 관찰되었다. 특히 β_1' 마르텐사이트 피크들의 상대 적분강도를 비교하면 (040) β_1' 피크의 강도가 가장 크게 나타났으며 이와 같이 특정한 피크의 적분강도가 큰 이유는 단결정의 이방성에 기인하기 때문이다.

3.3. Betatizing 온도에 따른 변태특성

Fig. 2와 같이 betatizing 온도에 따라 미세조직이 다르게 나타난 합금들의 변태온도의 변화를 조사하기 위하여 DSC를 이용하여 각 시편들의 변태온도를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. γ_2 상이 존재하는 600°C의 경우 M_s 및 A_s 온도는 각각 200°C 이상으로 나타났다. 그러나 betatizing 온도가 700°C, 800°C 및 900°C로 상승하면 M_s 온도는 각각 97°C, 92°C 및 91°C로 저하하였으며 A_s 온도 역시 88°C, 82°C 및 81°C로 저하하였다. 이러한 결과는 betatizing 온도 상승에 의해 M_s 및 A_s 온도가 상승하는 다결정 합금과는 반대되는 경향으로서 그 이유는 다음과 같다.

일반적으로 마르텐사이트 변태의 장애물로 작용하는 결정립계를 갖는 다결정 합금에서는 betatizing 온도가 상승하면 결정립 성장에 의해 결정립계 면적이 감소하기 때문에 M_s 온도 및 A_s 온도는 상승하게 된다[10]. 그러나 결정립계가 존재하지 않는 단결정 합금의 경우 betatizing 온도에 따른 M_s 온도의 변화는 열처리 중의

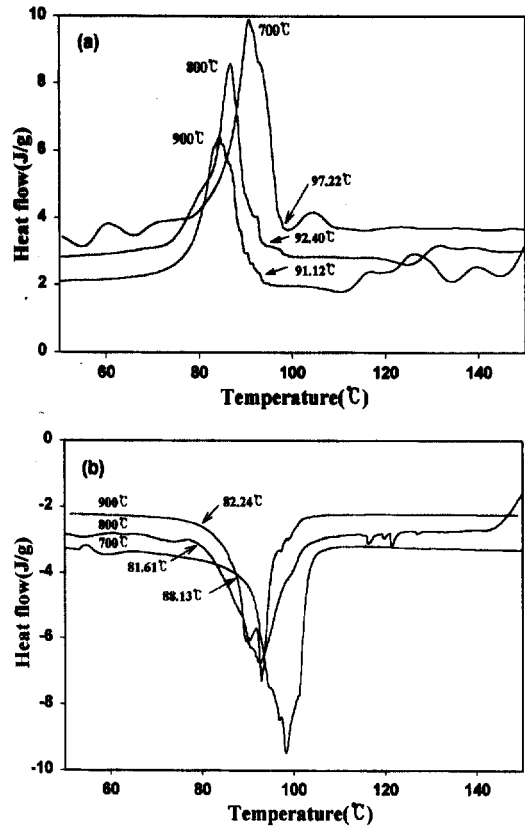


Fig. 5. Differential scanning thermograms of Cu-Al-Ni single crystal with betatizing temperatures; (a) forward transformation and (b) reverse transformation.

상변태에 기인하게 된다. 즉, 과공석 조성을 갖는 본 연구의 합금의 경우 600°C에서는 $\beta_1 + \gamma_2$ 가 공존하는 구역으로서 기지 내에 Al 과잉조성의 γ_2 상이 석출하면 기지 내의 Al의 농도는 감소하여 결국 M_s 및 A_s 온도는 상승하게 된다. 또한 변태 엔탈피 역시 betatizing 온도가 700~900°C 구간에서는 마르텐사이트 \leftrightarrow 오스테나이트 변태 엔탈피는 약 10 J/g이었으나 600°C에서는 γ_2 의 석출로 인하여 크게 감소하였다.

한편 Fig. 5에서 정변태 및 역변태에 따른 열분석 곡선을 비교하면 각각의 발열 또는 흡열 피크에서 피크의 분리가 일어나는 경향을 보이고 있으며 이러한 경향은 betatizing 온도가 상승함에 따라 더 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 피크의 분리는 Fig. 4의 X선 회절시험 결과로부터 알 수 있듯이 $\beta \rightarrow \beta_1$ 마르텐사이트 변태 외에 본 연구의 합금과 같이 과공석 조성에서는 변태 온도가 다른 $\gamma \rightarrow \gamma_1'$ 마르텐사이트 변태가 개재되어 있기

때문이다.

3.4. 시효에 따른 상 안정성

일반적으로 형상기억소자가 온도센서 및 액추에이터 등으로 응용되기 위해서는 사용온도 범위 내에서 변태 온도, 열사이클링 또는 열피로 등의 문제점을 갖지 않아야 한다. 시효온도에 따른 상 안정성을 조사하기 위하여 800°C에서 betatizing한 시편들을 A_f 온도 이상인 200°C 또는 300°C에서 일정한 시간 유지한 후 시효시간 및 온도에 따른 변태온도의 변화를 조사하였으며 그 결과는 각각 Fig. 6 및 7과 같다.

Fig. 6은 200°C 시효한 시편들의 M_s 및 A_s 온도 변화를 시효시간에 따라 나타낸 것으로서 200°C에서 시효의 경우 시효초기에는 M_s 및 A_s 온도가 감소하는 경향을 나타냈으나 시효시간이 30분 이상이 되면 약간 증

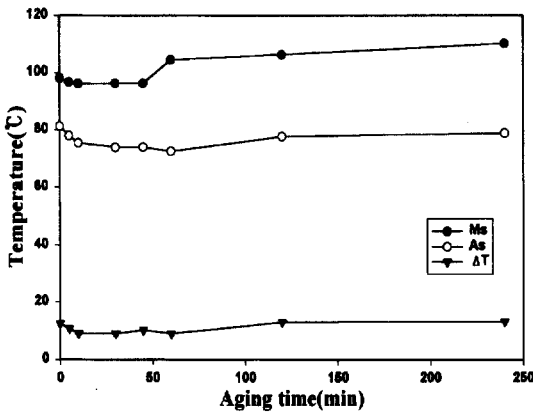


Fig. 6. Variation of transformation temperature of the specimen aged at 200°C with aging time.

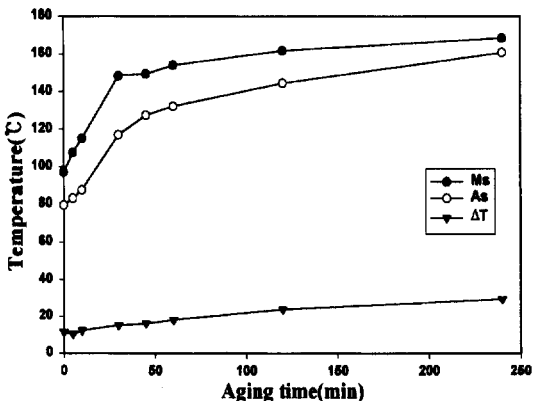


Fig. 7. Variation of transformation temperature of the specimen aged at 300°C with aging time.

가하였다. 그러나 시효시간에 따라 변태 히스테리시스는 큰 변화가 없었다. 300°C에서 시효한 시편들의 M_s 및 A_s 온도의 변화를 나타낸 Fig. 7의 경우 200°C 시효의 경우와는 다르게 시효초기부터 M_s 및 A_s 온도는 급격히 상승하며 이후 완만히 증가하였으며 변태 히스테리시스 역시 증가하였다.

한편 200°C 또는 300°C에서 시효한 시편들의 시효시간에 따른 변태 엔탈피의 변화는 Fig. 8, 9와 같다. 즉 변태엔탈피는 200°C 시효의 경우에는 증가하였으나 300°C 시효처리에서는 감소하였으며 특히 시효초기에 이러한 변태 엔탈피의 변화가 크게 나타났다.

Fig. 6~9와 같이 β 상의 시효시 시효시간에 따라 변태 온도 또는 변태 엔탈피가 변하는 이유는 다음과 같다. 비교적 시효온도가 낮은 200°C의 경우 초기의 변태 온도의 변화는 합금의 재규칙화(reordering) 또는 정합석

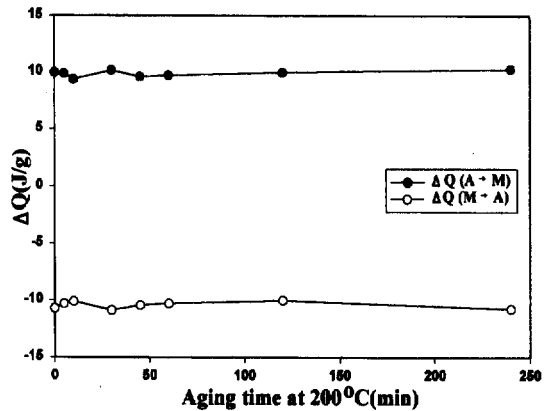


Fig. 8. Variation of heat flow of the specimen aged at 200°C with aging time.

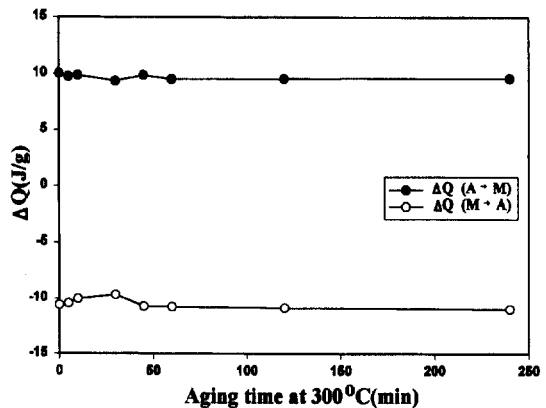


Fig. 9. Variation of heat flow of the specimen aged at 300°C with aging time.

출물 존재에 기인한다[11]. 그러나 시효시간이 길어지면 기지 내의 Al의 농도는 저하하여 변태온도는 상승하게 된다. 또한 비교적 시효온도가 높은 300°C 경우 초기의 변태온도 또는 엔탈피 변화는 200°C 경우와 마찬가지로 재규칙화에 기인한다. 그러나 300°C에서 시효시간이 길어지면 γ_2 상의 석출로 인하여 기지 내의 Ni 및 Al의 농도가 낮아지기 때문에 변태온도는 상승하게 된다.

4. 결 론

Cu-13.4wt%Al-4.2wt%Ni계 단결정 합금의 미세조직 및 마르텐사이트변태 특성에 미치는 betatizing 온도, 시효온도 및 시간 등의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Betatizing 온도에 따른 미세조직 변화를 조사한 결과 600°C 경우에는 기지 내에 γ_2 상이 석출되었으나 700°C로 상승하면 γ_2 상의 체적분율은 현저히 감소하며 800°C 이상에서는 β_1' 마르텐사이트를 얻을 수 있었다.

2. γ_2 상이 존재하는 600°C의 경우 M_s 및 A_s 온도는 각각 200°C이상으로 나타났다. 그러나 betatizing 온도가 700°C, 800°C 및 900°C로 상승하면 M_s 온도는 각각 97°C, 92°C 및 91°C로 저하하였으며 A_s 온도 역시 88°C, 82°C 및 81°C로 저하하였다.

3. A_s 온도 이상인 200°C 및 300°C에서 시효 처리한 경우 시효초기에는 betatizing처리한 시편에 비해 M_s 및 A_s 온도가 약간 저하하는 경향을 나타내나 시효시간이 30분 이상에서는 증가하였으며 이러한 경향은

300°C의 경우가 더 컸다.

후 기

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-98-005-E00146)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. Van Humbeeck, D. Reynaerts and J. Peris, Mater. Tech., 11(1996) 55.
2. M. Igharo and J. V. Wood, Mater. Sci. & Eng.(A), 98(1988) 443.
3. A. V. Shelyyakov, Yu. A. Bykovsky, N. M. Matveeva and Yu. K. Kovnerristy, J. de Phys IV, 5(1995) C8-713
4. A. Tolley, Z. Metallkd 85(1994) 877.
5. H. Sakamoto, K. Sugimoto, Y. Nakamura, A. Tanaka and K. Shimizu, Mater. Trans. JIM 32(1991) 134.
6. H. Sakamoto K. Shimizu and K. Otsuka, Trans. Jpn. Inst. Met., 26(1985) 645.
7. T. R. Finlayson, G. L. Kelly and T. F. Smith, Mater. Sci. & Eng.(A), 272(1999) 366.
8. W. Y. Jang, J. Van Humbeeck, L. Delaey and Yu. N. Koval, Proc. Int'l Conf. on Advanced Mater., Tokyo (1993) H-20.
9. T. E. Buchheit and J. A. Wert, Met. & Mater. Trans.(A), 27A(1996) 269.
10. S. Miyazaki, K. Shibata and H. Fujita, Acta Metall., 27(1979) 855.
11. N. F. Kennon, D. P. Dunne and L. Middleton, Met. Trans. A. 13(1982) 551.