

Cu-Al-Mn계 형상기억합금에서 조성이 형상기억특성 및 냉간가공성에 미치는 영향

박종배[†] · 박현균

한국산업기술대학교, 신소재공학과

Effect of Composition in Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys on the Shape Memory Properties and Cold Workability

Jong Bae Park[†], Hyun Gyoon Park

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung, Gyunggi, 429-793, Korea

Abstract Cu-Al-Mn shape memory alloys of a variety of composition were characterized in terms of shape memory properties and cold workability. Cold workability tested by cold rolling indicated that the alloys solution treated in the $\alpha + \beta$ region have a higher ductility than those solution treated in the β region. Also it is known that cold workability increased with the decrease in Al content in the β region. This seems to be resulted from the fact that Mn addition causes to expand β region toward lower Al content and lower order-disorder transition temperature, consequently, β of excellent workability being frozen even at room temperature. Experimental results regarding shape memory showed that the properties were better with a higher Al contents at a given Mn content, which is closely related with martensitic transformation. It is also shown that super elasticity limit was enhanced with decrease in the yield strength of alloys because a lower yield strength seems to initiates slip at the lower applied stress.

(Received December 2, 2013; Revised December 10, 2013; Accepted December 12, 2013)

Keywords : Shape Memory Alloys, Cold working, Ductility, X-ray diffraction

1. 서 론

현재 실용화되고 있는 형상기억합금은 Ni-Ti계, Cu계, Fe계 등이 있으며 이러한 형상기억합금은 온도 센서, 액추에이터, 열엔진, 생체재료, 파이프 체결단자, 안경프레임 및 브레이저 등과 같이 전기, 전자, 운수, 의료 및 생활용품 등에 이르기까지 광범위하게 산업 전반에 이용되고 있다. 이러한 형상기억합금 중에 Ni-Ti계 형상기억합금은 형상기억능 및 내식성이 우수한 장점이 있으나 소재가 비싸며 용해 및 가공이 매우 어렵고 형상회복 온도가 낮기 때문에 응용에 많은 제한이 따른다[10]. 한편 Cu계 형상기억합금은 Ni-Ti계 형상기억합금에 비해 가격이 저렴하고 비교적 변태온도가 높기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔으나 다결정 상태에서는 조대한 결정립과 큰

탄성이방성으로 인하여 낮은 응력하에서도 결정립계에서 쉽게 균열이 생성되어 취성과파괴에 이르게 되는 단점을 가지고 있다. 따라서 Cu계 형상기억합금의 이러한 단점을 보완하기 위해 합금원소첨가, 분말야금법 등에 의해 가공성 향상을 위한 연구가 꾸준히 행해져 왔으나, 결정립 미세화된 Cu계 다결정 합금의 최대연신율은 10% 미만이며 특히 석출물 생성에 의한 변태특성의 저하 또는 결정립성장 등의 문제점이 여전히 제기되고 있다. 최근 가공성 향상을 위한 연구결과로서 Cu-Al-Mn계에서 우수한 가공성이 발견되었는데 Cu-Al의 2원계 합금에 Mn이 제 3원소로서 첨가되면 Cu-Al 2원계 합금에서 고온안정상인 단상 β 상영역이 더 낮은 Al의 조성 및 낮은 온도까지 확장되므로 β 상영역에서 ordered-disordered Line으로 확산될 확률이 줄어들어 ordered 상이 생

[†]Corresponding author. E-mail : media8324@naver.com
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Chemical Composition of Cu-Al-Mn Specimens (wt%)

	Cu	Al	Mn
Sample 1	82.74	7.26	10.0
Sample 2	82.65	7.67	9.68
Sample 3	82.02	8.26	9.72
Sample 4	83.39	7.80	10.8
Sample 5	81.4	7.64	8.97

성될 확률또한 줄어들기 때문에 가공성이 개선된다고 보고되고 있다[1].

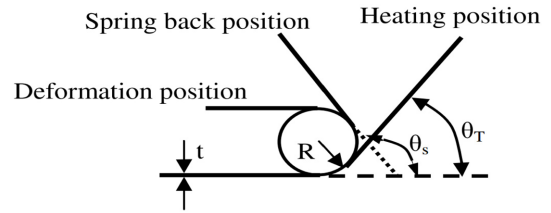
본 연구에서는 Ni-Ti계 형상기억합금보다 저렴하게 만들 수 있는 Cu-Al-Mn계 형상기억 합금에서 Al과 Mn의 함량 변화에 따른 Cu-Al-Mn계 형상기억합금의 냉간 가공도, 형상기억특성, 초탄성 효과에 대한 특성을 연구하였다[9].

실험 방법

본 연구에서 사용되는 시편의 제작을 위하여 고순도의 Cu(99.99%), Al(99.9%), Mn(99.99%)의 소재를 알루미늄이나 도가니에 장입하여 고주파유도용해로를 사용하여 진공 분위기에서 용해하였다. 이렇게 만들어진 시편은 900°C에서 12시간 동안 균질화처리를 실시한 후, 시편을 3 mm의 판재로 만들기 위하여 900°C로 가열하여 열간압연을 진행하였다. 이렇게 준비된 각 시편의 조성은 X선 형광분석법(XRF: X-Ray Fluorescence Spectrometry)를 사용하여 측정하였고, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

여기서 샘플 1-3은 동일 Mn 조성에서 Al의 영향을 보기 위해서, 샘플 2, 4, 5는 동일 알루미늄 조성에서 Mn의 효과를 조사하기 위해서 제조 되었다.

형상기억능 측정용 시편은 균질화처리된 소재를 0.3 mm까지 열간압연한 후 3 mm × 20 mm 크기로 절단하고 이를 β상 단상구역인 900°C에서 용체화처리를 15분 동안 한 후 상온의 물로 수냉하고 이어 액체질소에 담귀 Step Quenching을 실시하였다. 형상기억능의 측정을 위하여 0.3 mm의 두께로 압연한 시편을 이용하여 급냉한 상태에서 반원형태로 변형한 후 뜨거운 물에 담귀 형상이 회복되었을 때의 곡률반경을 측정하여 식 (1)에 의해서 구해진 표면 변형율 ε 로서 평가하였다.

**Fig. 1.** Schematic diagram of bending test for measuring shape memory effect.

$$\frac{t}{2R} \times 100 = \varepsilon \quad (1)$$

여기서 t 는 시편의 두께를 의미하고 R 은 시편의 곡률반경, ε 은 Surface Strain을 뜻한다. 이러한 식 (1)을 이용하여 형상기억능을 측정할 때 사용되는 모식도는 Fig. 1과 같이 사용되었다[2].

초탄성 효과의 측정은 인장시험기를 사용하였고 인장시험기의 Cross Head 속도는 12 mm/min로 설정하였다. 초탄성 효과의 경우 KS규격으로 제작되어진 시편을 인장 시험기에 설치한 후 일정한 변형율을 주었을 때 시편에 가해진 변형율을 $\varepsilon_1^A (=3\%)$ 라고 하고 인장 시험기에 설치된 시편에 하중을 제거하여 시편이 초탄성 효과로 시편이 본래의 형상으로 되돌아왔을 때의 변형율을 ε_1^P , 다시 시편에 같은 변형율을 주어 $\varepsilon_2^A (=6\%)$ 의 변형율을 가하고 다시 하중을 제거하여 ε_2^P 로 되돌아온 변형율을 측정한다. 이렇게 측정된 값들은 Pseudoelastic Effect Strain (PE Strain), ε_i^{PE} 로 나타내었다.

$$\varepsilon_i^{PE} = \varepsilon_i^A - \varepsilon_i^P \quad (2)$$

초탄성 효과 평가에 사용된 인장시편은 KS 13 B로 제작하였다.

냉간 가공도의 측정은 아래의 식을 사용하였다.

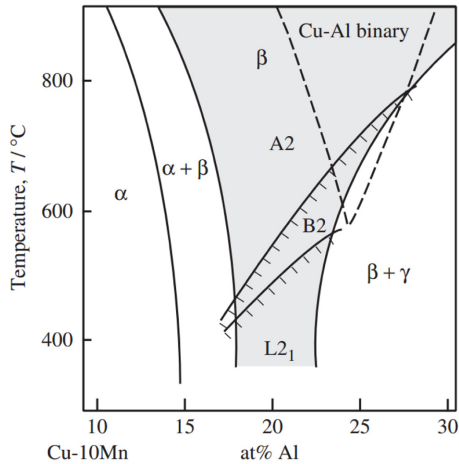
$$W = (t_0 - t_{\min}) / t_{\min} \times 100 \quad (3)$$

t_0 는 시편의 초기 두께를 의미하고, t_{\min} 은 냉간 압연을 진행하였을 때 크랙이 최초 발생하는 두께를 의미한다. 또한 상에 따른 냉간 가공도를 측정하기 위해서 900°C에서 용체화 처리하고 수냉하여 β 단상영역의 조직을 생성시킨 시편과 800°C에서 용체화 처리하고 수냉하여 α + β상영역의 조직을 생성시켰다[3].

Table 2. Cold-Workability of $\alpha + \beta$ and β Phase Specimen

(%)

	상	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Cold-Workability	$\alpha + \beta$	90	90	90	90	90
Cold-Workability	β	90	66	33	66	66

**Fig. 2.** Vertical section of 10 at% Mn in Cu-Al-Mn system with Phase of Cu-Al binary system indicated by broken line.

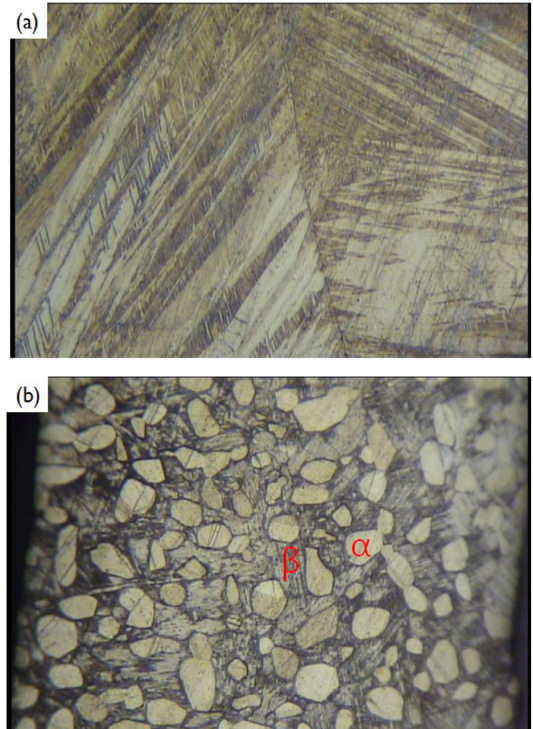
결과 및 고찰

1. 냉간가공도

각 시편에 대한 $\alpha + \beta$ 상일 때의 냉간 가공도와 β 단상영역일 때의 냉간 가공도는 Table 2에 나타내었다.

β 단상영역의 조직을 가지는 시편들에서 Sample 1의 경우에는 0.3 mm까지 압연하는 과정에서 크랙이 발생하지 않았으며 Sample 2, Sample 4, Sample 5의 경우에는 두께 1 mm가 넘어가면서 크랙이 발생하였다. Sample 3의 경우 1 mm를 넘기지 못하고 크랙이 발생하였다. 이러한 결과는 Fig. 2의 10% 이 첨가된 Cu-Al 상태도를 가지고 설명할 수 있다. 즉 이러한 Cu-Al 2원계 상태도에서 냉간 가공도에 가장 중요하게 영향을 미치는 요인은 $T_c^{A2/B2}$ 와 $T_c^{B2/DO3}$ 인 Order-Disorder 라인이다. Fig. 2의 상태도처럼 Mn을 첨가하게 되면 고온 영역에서 β 상 영역이 저 Al 함량 쪽으로 넓어지고 Order-Disorder 라인은 더욱 낮은 온도 쪽으로 연장된다[4].

따라서 Fig. 2와 같이 β 상 영역이 넓어지게 되면 형상기억열처리 공정을 진행하는 과정에서 Order-

**Fig. 3.** Microstructure of Cu-Al-Mn SMA (a) β Phase, (b) $\alpha + \beta$ Phase.

Disorder Transition이 일어날 확률이 줄어들어 상온에서도 고온의 가공성이 좋은 β 상을 그대로 유지할 수 있기 때문에 결국 Mn의 첨가에 의해 우수한 냉간 가공도를 얻을 수 있다.

또한 Table 2에서 볼 수 있듯이 β 상 단상영역이 아닌 $\alpha + \beta$ 상에서의 냉간 가공도가 모든 시편에서 90 %의 높은 냉간 가공성을 보여 주었다. 이는 β 상보다 더욱 가공성이 좋은 α 상 때문으로 생각된다. Fig. 3에서 β 상 단상과 $\alpha + \beta$ 상 혼합상의 미세조직을 보여주고 있는 데 혼합상에서 각 상의 경도 값을 측정해 본 결과 Table 3과 같이 α 상의 미세경도 값이 β 상보다 낮은 값을 보여주고 있으므로 이로 말미암아 상대적으로 경도가 낮은 $\alpha + \beta$ 상의 조직을 가지는 시편이 우수한 냉간 가공도를 가지게

Table 3. Hardness of α and β phase

Phase	Vickers Hardness (Hv)
α	130
β	200

된다는 것을 추론할 수 있다.

2. 형상기억능

각 Sample에 대한 형상기억능 평가 결과를 Table 4에서 보여주고 있다. Sample 1, 2에서는 100%의 형상기억효과를 보이고 샘플 5에서는 90% 정도의 형상기억 효과를 보이지만 샘플 3, 4에서는 형상기억효과가 보이지 않았다. 그리고 각 샘플의 미세조직 시험 결과는 Fig. 4에서 보여주고 있다. Sample 1, Sample 2, Sample 4, Sample 5의 4가지 시편에서 모두 침상조직인 마르텐사이트 조직이 나타난 것을 관찰할 수 있다. 그리고 각 시편의 결정구조를 알아보기 위해서 XRD 측정한 결과를 Fig. 5에서 보여주고 있다. 두 결과를 종합해 보면 Sample 1, 2,

Table 4. Shape Memory Effect (SME) of Cu-Al-Mn SMA (%)

Sample Number	SME
Sample 1	100
Sample 2	100
Sample 3	0
Sample 4	0
Sample 5	90

5에서는 A1 마르텐사이트가 생성된 반면 Sample 3의 경우는 마르텐사이트의 생성없이 γ 상만 생성되어 형상기억효과가 나타나지 않는 것으로 생각된다[5]. 그리고 Sample 4의 경우 마르텐사이트가 생성되었지만 Fig. 5의 XRD 분석 결과에서도 Sample 1, 2, 5와는 다른 18R의 마르텐사이트가 생성되었다. 각 Sample의 마르텐사이트 상은 Table 5에서와 같이 나타내었다. 18R의 마르텐사이트가 생성되었을 때에 형상기억효과가 나타나지 않았는데 그 이유에 대해서는 좀 더 연구가 필요할 것으로 생각된다[7, 8].

3. 초탄성 효과

Fig. 7은 반복적인 인장실험을 통해 얻어진 각 샘플에 대한 초탄성 특성 평가를 요약하여 보여주고 있다. Sample 1, Sample 5의 시편은 총 10번의 인장 시험을 거치고도 높은 초탄성 효과를 나타내는

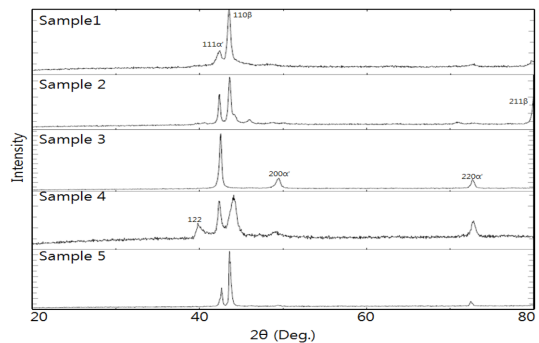
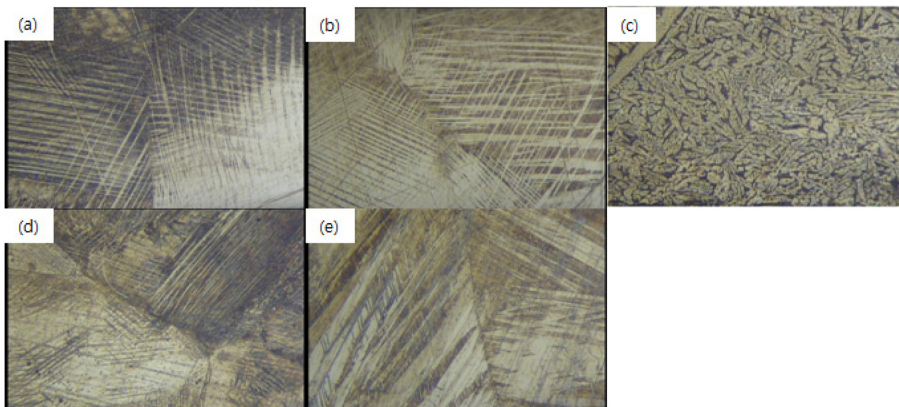
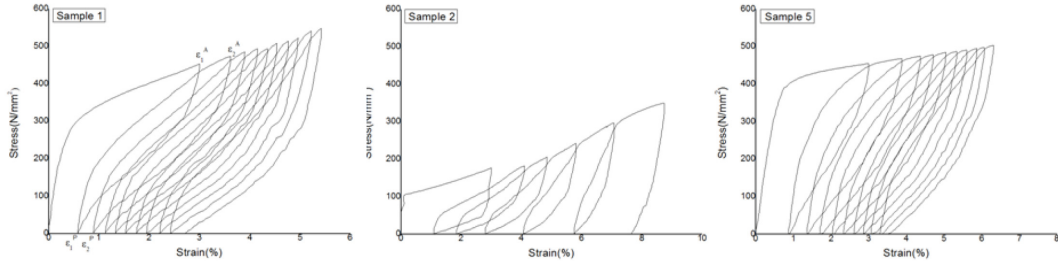
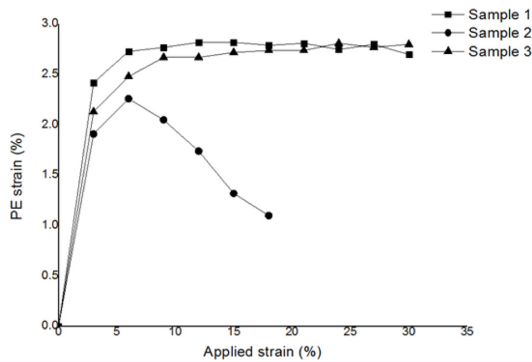
**Fig 5.** XRD pattern of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys.**Fig. 4.** Microstructure of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys. (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3, (d) Sample 4, (e) Sample 5.

Table 5. Crystal Structure of Martensite Phases

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Martensite	A1	A1	-	18R	A1

**Fig. 6.** Cyclic Stress-Strain Curve of Cu-Al-Mn SMA. (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 5.**Fig. 7.** PE Strain Curve of Cu-Al-Mn SMA.

것을 알 수 있고, Sample 2의 경우 초탄성 효과가 우수하게 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 또 Fig. 8에서는 식 (2)을 Fig. 7에 적용하여 PE Strain, ε_i^{PE} 을 측정된 값을 나타낸 그래프이다. Fig. 8의 ε_i^{PE} 그래프를 보게되면 Sample 1과 Sample 5의 경우 초탄성 효과를 측정하였을 때 최종적으로 약 2.7% 정도의 PE Strain을 가진 반면에 Sample 2의 경우 약 1% 정도의 PE Strain을 보여주고 있다. 이러한 차이가 발생하는 이유는 각 시편의 항복 강도의 차이 때문으로 생각된다. 항복강도가 낮은 것은 같은 변형량을 주었을 때 슬립 변형이 일어나기 시작하는 시점이 상대적으로 빠르다는 것을 의미한다. 따라서 Sample 2는 Sample 1의 항복강도에 1/3, Sample 3의 항복강도에 1/4의 낮은 항복강도를 가지고 있으므로 슬립 변형이 보다 쉽게 일어나 초탄성 효과가 다른 시편에 비해 상대적으로 저조하게

나온 것으로 생각된다[6].

4. 결 론

본 연구에서는 냉간 가공성이 우수한 Cu-Al-Mn계 형상기억합금의 조성에 따른 냉간 가공도, 형상기억능, 초탄성 효과에 관하여 비교 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일반적으로 사용되는 β 상에서의 냉간 가공도는 Cu-Al 2원계에서 Mn의 첨가에 의해서 Order-Disorder Transition 온도가 낮아지고 급냉시 확산이 억제되어 상온에서 가공성이 우수한 β 이 유지되기 때문에 냉간가공성이 향상되는 것으로 판명 되었다. 그리고 β 단상으로부터 급냉할 때 보다는 $\alpha+\beta$ 영역에서 급냉할 때 냉간가공도가 보다 우수하였는데 이는 α 상 자체가 β 상 보다 연성이 좋기 때문으로 생각된다.
2. 형상기억효과가 나타나기 위한 마르텐사이트 조직의 생성에서 고온안정상인 β 상에서 열처리한 결과 α' 마르텐사이트가 생성된 것을 확인하였고 이러한 마르텐사이트가 생성된 형상기억합금의 형상기억능이 우수함을 확인하였다.
3. 형상기억합금의 특징 중 하나인 초탄성 효과의 경우 응력유기탄성 변형에서 슬립 변형으로 변화하는 시점, 즉 항복 강도와 밀접한 관계가 있다. 항복 강도가 낮을 수록 상대적으로 슬립 변형이 빨리 발생하고 초탄성 효과와 반비례 관계를 가진다.

References

1. U. S. Mallik and V. Sampath : Journal of Alloys and Compounds, **459** (2008) 142-147.
2. R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida : Metallurgical and Materials Transactions, **27** (1996) 2187-2195.
3. Feng Chen, Bing Tian, Yuxiang Tong and Yufeng Zheng : International Journal of Modern Physics B, **23** (2009) 1931-1936.
4. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida : Materials Science and Technology, **24** (2008) 896-901.
5. R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma and K. Ishida : Journal of Alloys and Compounds, **266** (1998) 191-200.
6. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, N. Koeda, Materials Transactions, **48**(11) (2007) 2914-2918.
7. T. Omori, Y. Sutou, T. Okamoto, R. Kainuma and K. Ishida : Transactions of Materials Research Society of Japan, **26** (2001) 227-230.
8. M. Reza Rezvani and A. Shokuhfar : Materials Science and Engineering: A, **532** (2012) 282-286.
9. Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida : Materials Science and Engineering: A, **273-275** (1999) 375-379.
10. Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, R. Kainuma and K. Ishida : Materials Science and Engineering, **378** (2004) 278-282.