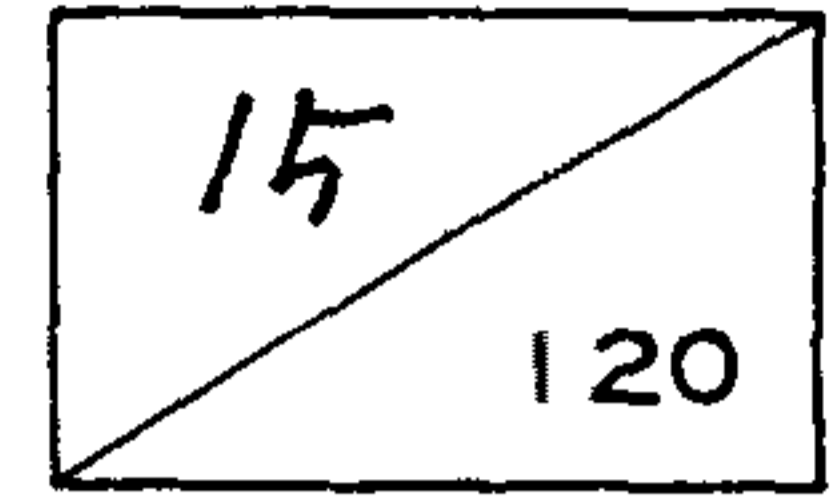


제 3 차 년 도
최 종 보 고 서



산업전자기기용 첨단부품소재 실용화개발

철기 형상기억합금 개발에 관한 연구

A Study on the Development of Iron-Based Shape
Memory Alloys

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관

본 보고서를 “산업전자기기용 칩단부품소재 실용화 개발”사업의 세부과제인 “철기 형상기억합금 개발에 관한 연구”의 최종보고서로 제출합니다.

1991. 8.

주관연구기관 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 신명철 (한국과학기술연구원 책임연구원)

연구원 : 지광구 (한국과학기술연구원 선임연구원)

정영훈 (한국과학기술연구원 선임연구원)

이규환 (한국과학기술연구원 선임연구원)

손근용 (한국과학기술연구원 연구원)

장우양 (조선대학교 교수)

김철성 (한국산업기술지도단)

정기수 (연세대학교대학원 학생)

송시연 (산업대학교 학생)

요 약 문

I. 제 목

철기 형상기억합금 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구는 최근 가능성 금속재료로 각광을 받고 있는 철기 형상기억합금의 개발에 관한 것으로 형상기억성능이 우수한 합금개발과 마르텐사이트 변태 특성 규명을 목적으로 하였다. 현재 활발하게 상업화가 진행중인 Ni-Ti합금은 값이 비싸고 (\$ 800/kg) 변태 온도가 낮아 100°C이하에서만 사용이 가능하다는 단점이 있다. 이에 비하여 철기 형상기억합금은 단가가 20분의 1정도로 낮고 300°C까지 사용이 가능하여 Ni-Ti합금의 단점을 보완할 수 있다. 따라서 철기 형상기억합금은 상업용으로서의 실용화 가능성이 매우 크며 앞으로 그 용도가 급속으로 늘어날 전망이다. 그러나 세계적으로 89년도까지는 철기 합금의 형상기억효과가 인장변형을 기준으로 2.5% 정도로 작아 실용화에는 이르지 못하였으나 90년 말경 형상기억효과가 4% 정도인 합금을 개발하여 파이프 이음쇠등으로 산업화 단계에 있다. 이러한 철기 형상기억합금은 기술 선진국 특히 엔화의 강세로 어려움을 겪고 있는 일본 철강업계의 가장 중요한 아이템의 하나로 기술도입이 불가능하므로 기술개발이 필요성이 절실하다. 또한 기술 선진국에서도 이 연구를 시작한지 10년 미만의

로 신기술의 조기습득이라는 장점이 있다.

본 연구에서는 형상기억효과가 4~5% 이상인 철기 형상기억 합금을 독자적으로 개발하고 이를 이용하여 응용품(파이프 이음쇠)을 제작해 보는데 그 목표를 두었다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

연구의 내용은 주로 형상기억효과의 향상방법과 이에 대한 이론적인 규명에 역점을 두었다. 합금성분조절, 반복변형 및 가열(training), 냉간가공 후 열처리(thermomechanical treatment), 집합조직의 방향성을 이용하여 응력방향 조절의 4가지 방법을 통하여 형상기억성능 향상을 시도하였다. 앞의 첫째와 둘째항은 외국에서도 시도하고 있는 방법이나 셋째와 네째항은 본 연구에서 개발한 독창적인 방법이다. 합금개발에서는 Mn, Cr, Co, Si의 함량이 형상기억효과와 냉간가공성에 미치는 영향을 조사하여 적절한 합금조성을 선정하였다. 가공열처리 연구에서는 열처리 조건에 따른 형상기억효과를 조사하여 최적의 열처리 조건을 선정하였다. 또한 열처리 후와 변형시의 미세조직의 변화가 형상기억효과에 미치는 영향을 밝혀내어 미세조직 조절에 의한 형상기억효과의 증진 가능성을 제시하였다. 이외에도 응력방향의 조절과 training에 의해서 형상기억효과를 향상시켰으며 이의 이론적인 근거를 제시하였다.

Ⅲ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

그간 3년간의 연구를 통하여 4%의 형상기억효과를 갖는 새

로운 철기합금을 개발하였다. 이는 현재 기술 선진국의 최첨단 수준으로 파이프 이음새등으로 응용이 가능할 정도이다. 본 연구에서는 이합금을 이음새로 응용해서 시제품 시험결과 실용화 가능성이 매우 큰것으로 입증되었다. 지금까지 구조용으로만 사용되었던 철강재료의 기능재료화가 가능하게 되어 앞으로 값싼 철강재료의 고부가가치 창출에 기여할 것으로 판단된다.

여 백

SUMMARY

I. Title

A Study on the Development of Iron-Based Shape Memory Alloys

II. Objectives and importances of this research

The main object of this research is to develop iron-based shape memory alloys with a good memory property. Now commercialized Ni-Ti alloys have very limited application fields due to high cost and low transformation temperature (below 150°C). Iron-based alloy, developed less than 5 years ago, has a merit of low cost and high transformation temperature. Until 1989, the alloys have showed shape recovery of less than 2.5% tensile strain, which is not enough for commercial application. But late last year some Japanese companies developed iron-based alloys with 4% shape recovery and are ready to have them on the market. The alloy is one of the most important items of Japanese steel industries, thus no technique transfer can be expected.

This research is aimed at developing a new alloy with over 4% shape recovery avoiding claims of patents by the advanced country and applying the alloy to pipe couplings.

III. Content and range of research

This study is focused on the improvement of shape memory effect and its theoretical verification in iron-based alloys. The improvement of shape memory effect was tried by the control of alloying composition, training (repetition of deformation and heating), thermomechanical treatment and the control of stress direction. The first two methods are also attempted in foreign countries, but the last are unique method applied in this research.

In alloy development part, the optimum alloy composition was established through the investigation into the effect of Mn, Cr, Co and Si on the shape memory effect as well as workability.

In thermomechanical treatment part, heat treatment condition was established for the best shape memory effect. The method of improving shape memory effect by the control of microstructure was proposed in this study.

Besides above two items, shape memory effect can be improved by the training and the control of stress axis and theoretical background was also clarified.

IV. Results and suggestion

We have developed a new iron-based alloys which can completely recover their original shape after up to 4% deformation, the worldly highest level. The alloy was applied to pipe joint, showing the

possibility of industrialization. The iron alloys, so far used as cheap structural materials, are expected to contribute to the creation of high value-added.

여 백

Contents

Chapter 1. Introduction	17
Chapter 2. Literature Survey	21
1. Shape Memory Effect in Iron-Based Alloys	21
2. Martensitic Transformation in Fe-Mn Alloys	26
3. Shape Memory Effect by $\gamma=\epsilon$ transformation	31
4. Relationship between Shape Memory Effect and T_N	37
5. Stress-Induced Martensitic Transformation	41
6. Relationship between Transformation Strain and Rate of Shape Recovery	46
Chapter 3. Experimental Procedure	48
2.1 Specimen Fabrication	49
Melting	49
Hot Working	49
Cold Working	50
2.2 Characterization.....	50
Tension Test	50
Measurement of M_d	50
Micrography.....	52

X-Ray Diffraction.....	54
Measurement of Magnetic Transformation Temperature	54
Differential Scanning Calorimetry	58
Thermomechanical Analysis	58
Chapter 4. Alloy Development.....	60
4.1 Effect of Mn	61
4.2 Effect of Cr	64
4.3 Effect of Co	66
4.4 Effect of Si	70
Chapter 5. Thermomechanical Treatment	77
5.1 Microstructural Change by Cold Working	78
5.2 Effect of Heat Treatment Condition on the Behavior of Martensitic Transformation and Shape Memory Effect	80
5.3 Microstructural Changes by Deformation and Shape Memory Effect	95
Chapter 6. Preferred Orientation	108
6.1 Preferred Orientation of ϵ martensite	109
6.2 Transformation Temperatures	117
6.3 Preferred Orientation after Cold-Rolling and Heat Treatment ...	121
6.4 Effect of Deformation Orientation on Shape Memory Effect	125

Chapter 7. Training Effect	129
7.1 Effect of Training on Shape Memory Property	130
7.2 Cause for Improvement in Shape Memory Effect by Training ...	132
Chapter 8. Conclusion.....	138
References	141
Appendix	144

여 백

목 차

제 1 장 서 론	17
제 2 장 이론적 배경	21
제 1 절 철기 합금의 형상기억효과	21
제 2 절 Fe-Mn합금의 상변태 특성	26
제 3 절 $\gamma=\epsilon$ 변태에 의한 형상기억효과	31
제 4 절 형상기억효과와 T_N 온도의 관계	37
제 5 절 응력유기 마르텐사이트 변태	41
제 6 절 변태신율과 형상회복율의 관계	46
제 3 장 실험방법	48
제 1 절 시편제작	49
용 해	49
열간압연	49
냉간압연	50
제 2 절 특성시험	50
형상기억효과 시험	50
인장시험	50
Md측정	52
미세조직관찰	52

X-선 회절시험	54
자기변태온도(T_N') 측정	54
DSC (differential scanning calorimeter) 시험	58
TMA (thermomechanical analyser)	58
제 4 장 합금원소의 영향	60
제 1 절 Mn의 영향	61
제 2 절 Cr의 영향	64
제 3 절 Co의 영향	66
제 4 절 Si의 영향	70
제 5 장 열처리의 영향	77
제 1 절 냉간가공에 의한 조직변화	78
제 2 절 열처리 조건에 따른 미세조직변화 및 형상기억효과	80
제 3 절 변형에 의한 미세조직 변화와 형상기억효과	95
제 6 장 방향성 효과	108
제 1 절 ϵ 마르텐사이트의 방향성	109
제 2 절 변태온도 및 거동	117
제 3 절 냉간압연 및 열처리에 의한 방향성	121
제 4 절 변형방향에 따른 형상기억효과	125
제 7 장 철기 형상기억합금의 training 효과	129

제 1 절 Training에 의한 형상기억효과	130
제 2 절 Training에 의한 형상기억효과에 개선 원인	132
제 8 장 결 론	138
참고문헌	141
부 록	144

여 백

제 1 장 서 론

형상기억합금은 열처리에 의해서 어떤 형상이 기억되면 다른 형상으로 변형시키더라도 일정온도 이상으로 가열하면 기억된 형상으로 되돌아가는 특수한 기능을 갖는 합금이다. 지금까지 발견된 10여종의 형상기억합금은 모든 규칙격자이면서 열탄성 마르텐사이트 변태를 나타낸다. 이에 비하여 불규칙 격자를 갖고 비열탄성 마르텐사이트 변태를 나타낸다. 이에 비하여 불규칙 격자를 갖고 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 철기합금에서 형상기억효과를 발견한 것은 비교적 최근의 일이다. 철기합금에서는 $\gamma(\text{fcc구조}) \leftrightarrow \epsilon(\text{hcp구조})$ 변태가 응력과 가열에 의해서 가역적으로 일어나면서 형상기억효과를 나타낸다¹⁻⁶⁾. 즉 γ 상에 응력을 가하면 ϵ -마르텐사이트가 유기되면서 변형되었다가 온도를 높혀주면 $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ 를 역변태하면서 원래의 형상으로 되돌아 간다. 이외에 몇종류의 철기합금에서는 $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ 변태에 의한 형상기억효과가 발견되고 있으나^{7,8)} 성능은 그다지 좋지 않다.

종전의 이론으로는 형상기억효과를 나타내기 위해서는 규칙격자와 열탄성 마르텐사이트 변태가 필수적인 조건인 것으로 알려져 왔다⁹⁾. 따라서 철기합금에서는 형상기억효과가 나타나지 않을 것으로 생각되었다. 그러나 Nagasawa 등¹⁰⁾에 의하여 불규칙 격자로 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 Co합금에서 ϵ - γ 변태에 의한 형상기억효과가 발견된 것에서 그 가능성이 입증되었다. 그후 1980년대

초 Sato등에 의해서 우수한 기억성능을 갖는 단결정 및 다결정의 Fe-Mn-Si합금이 개발되면서^{11,12)} 철기 형상기억합금에 대한 많은 이론적인 연구와 합금개발이 본격화 되었다. 그 결과 일본강관등에서 형상기억효과의 내식성이 우수한 Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si합금등이 개발되어^{13,14)} 파이프 이음쇠등으로 실용화 단계이다.

철기 형상기억합금이 현재 실용화되고 있는 Ni-Ti계 합금이나 Cu계 합금에 비하여 제조단가와 응용가능한 온도면에서 장점이 있다. 철기합금의 단가는 Ni-Ti의 20분의 1 정도로 낮아 지금까지 가격문제에 의한 제한을 해소할 수 있다. 또한 변태온도와 열안정성이 높아 응용가능한 온도가 높다는 장점이 있는데 Ni-Ti합금은 합금조성의 특성상 변태온도가 최고 150°C정도 이나 철기합금은 300°C 이상까지 도달할 수 있다. Cu계 합금에서도 변태온도는 300°C 이상 얻어지나 열안정성이 떨어져 100°C이하에서 사용이 가능하다. 따라서 지금까지 응용할 수 없었던 150°C 이상의 온도에서 작동할 수 있는 가능성이 있다.

그러나 철기합금은 형상기억효과가 인장변형을 기준으로 아직 2~3%에 지나지 않아 공업재료로의 응용에 약간의 어려움이 있다. 예를 들어 파이프 이음쇠에 응용할 때 파이프의 치수가 정밀해야 하는데 기억성능이 2~3%정도라면 파이프 외경의 공차가 1%이내야만 응용이 가능하다. 대개의 파이프의 외경의 공차는 2%정도이므로 형상기억성능이 4~5%정도는 되어야 범용으로 응용이 기대된다. Ni-Ti합금등은 인장변형을 기준으로 7%정도의 형상기억효과를 갖으며 이는 이론적인 한계임 이에 반하여 철기합금의 경우에는 이론

치(19%)에 훨씬 밀들고 있어 개선의 여지가 크며 값비싼 Ni-Ti보다 더 우수한 형상기억효과를 나타낼 수 있는 여지가 있다.

이러한 철기 형상기억합금은 기술 선진국 특히 엔화의 강세로 어려움을 겪고 있는 일본 철강업계의 가장 중요한 아이템의 하나로 기술도입이 불가능하므로 기술개발의 필요성이 절실하다. 또한 기술 선진국에서도 이 연구를 시작한지 10년 미만으로 신기술의 조기습득이라는 장점이 있다.

본 연구에서는 형상기억효과가 4~5% 이상인 철기 형상기억합금을 독자적으로 개발하고 이를 이용하여 응용품(파이프 이음쇠)을 제작해 보는데 그 목표를 두었다.

연구의 내용은 주로 형상기억효과의 향상방법과 이에 대한 이론적인 규명에 역점을 두었다. 합금성분조절, 반복변형 및 가열(training), 냉간가공 후 열처리(thermomechanical treatment), 집합조직의 방향성을 이용하여 응력방향 조절의 4가지 방법을 통하여 형상기억성능 향상을 시도하였다. 앞의 첫째와 둘째항은 외국에서도 시도하고 있는 방법이나 셋째와 네째항은 본연구에서 개발한 독창적인 방법이다.

합금조성에 관한 연구에서는 Mn, Cr, Co, Si등 합금원소가 형상기억효과는 물론 냉간가공성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 냉간가공성이 75%이상으로 우수하고 형상기억효과도 우수한 합금조성을 선정하였다.

가공열처리 연구에서는 냉간가공 후 열처리조건에 따른 내부조직과 변태거동을 밝혀내었으며, 이를 형상기억성능과 관련시켜 설

명하여 내부조직의 조절에 의해서 형상기억성을 증진시킬 수 있는 가능성을 제시하였다. 또한 형상기억효과가 좋은 열처리조건과 나쁜 열처리조건을 시편을 제작하여 5%까지 인장변형시키면서 내부조직의 변화를 관찰하였다. 또한 이 변형시의 내부조직 변화가 형상기억효과에 미치는 영향을 설명하였으며 이를 근거로 형상기억효과를 향상시킬 수 있는 조건을 제시하였다.

집합조직의 방향성 연구에서는 thermal과 stress-induced ϵ 마르텐사이트의 preferred orientation을 비교하여 응력방향을 조절하여 형상기억효과를 상승시킬 수 있는 가능성을 발견하였다. 이 결과를 압연판재의 집합조직에 응용한 결과 큰 효과를 얻었다.

또한 training에 의해서 형상기억효과를 크게 증진시켰으며 이의 원인을 규명하였다.

그간 3년간의 연구를 통하여 4%의 형상기억효과를 갖는 새로운 철기합금을 개발하였다. 이는 현재 기술 선진국의 최첨단 수준으로 파이프 이음쇠등으로 응용이 가능할 정도이다. 본 연구에서는 이합금을 이음쇠로 응용해서 시제품 시험결과 실용화 가능성이 매우 큰 것으로 입증되었다 따라서 지금까지 구조용으로만 사용되왔던 철강재료의 기능재료화가 가능하게 되어 앞으로 값싼 철강재료의 고부가가치의 창출에 기여할 것으로 판단된다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 철기 합금의 형상기억효과

비철 합금에서 형상기억효과는 규칙구조를 갖는 모상과 냉각시에 생기는 열탄성 마르텐사이트간의 가역적인 변태에 의한다. 즉 고온의 모상에 임의의 형상을 기억시켜 그것을 냉각하면 형상의 변화가 없이 쌍점을 함유하는 마르텐사이트로 변태한다. 이 마르텐사이트는 외부의 응력에 의해서 쉽게 변형되는데 일반금속과 같이 전위의 움직임에 의해서 소성변형되는 것이 아니라 서로 쌍정관계에 있는 마르텐사이트의 한방향으로 팽창 및 수축에 의해서 변형된다. 이것을 가열하면 고온에서 안정한 모상으로 역변태하는데 이때 마르텐사이트의 쌍정의 팽창이 무효가 되버리므로 형상기억효과가 일어난다.

한편 철계합금의 경우 형상기억효과는 이러한 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금뿐만 아니라 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서도 일어난다. 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서의 형상기억효과는 모상→마르텐사이트 변태가 열탄성적인 아니고 원자의 이동이 비가역적 이기 때문에 형상기억효과가 얻어지지 않을 것으로 생각되어 왔다. 그러나 Nagasawa 등¹⁰⁾이 Co 및 Co-Ni계 합금에서 $fcc \rightleftharpoons hcp$ 변태에 의한 형상기억효과를 제안한 이래 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 철계 합금에서도 형상기

역효과의 가능성이 제시되었다.

지금까지 보고된 거의 완전한 형상기억효과를 나타내는 철기 형상기억합금은 표 1과 같다.

표 1 형상기억효과를 나타내는 철기합금의 구조 및 특성¹⁵⁾

Alloy	Composition	Crystal structure	Morphology of martensite	Nature of transformation	Ordering
Fe-Pt	25 Pt	bct (α')	thin plate	T.E	order
	25 Pt	fct		T.E	disorder
	30 Pd	fct	thin plate	T.E	disorder
Fe-Ni-Co-Ti	23Ni-10Co-10Ti	bct (α')		T.E	disorder
	33Ni-10Co-4Ti	bct (α')	thin plate	T.E	disorder
Fe-Mn-C	31Mn-0.4C	bct (α')	thin plate	non-T.E	disorder
Fe-Mn-Si	30Mn-6Si	hcp (ϵ)	thin plate	non-T.E	disorder
Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co	130Cr-6Ni-8Mn-6Si-12Co	hcp (ϵ)	thin plate	non-T.E	disorder

이 표에서 규칙구조를 갖는 Fe-Pt합금을 제외하고는 형상기억효과를 나타내는 모든 철기합금은 모상이 불규칙구조인 fcc구조임을 알 수 있다. Fe-Pt합금에서는 규칙구조의 fcc결정구조를 갖는 모상 ($L1_2$)으로 부터 열탄성 마르텐사이트 (bct 또는 fct)가, Fe-30Pd 합

금에서는 fcc결정구조를 갖는 불규칙구조의 모상으로 부터 열탄성 마르텐사이트(bct)가 형성된다. 한편, Fe-13Cr-6Ni-8Mn-6Si-12Co합금 등에서 불규칙 구조의 모상(fcc)은 비열탄성 마르텐사이트로 변태한다.

이와같이 철계합금에서 fcc구조를 갖는 모상은 결정구조, 합금 원소 및 조성에 따라 다음과 같이 3종류의 마르텐사이트 변태를 한다.

- 1) $fcc(\gamma) \rightarrow bcc$ 또는 $bct(\alpha')$
- 2) $fcc(\gamma) \rightarrow fct$
- 3) $fcc(\gamma) \rightarrow hcp(\epsilon)$

fcc \rightarrow bcc 또는 bct에 의한 형상기억효과는 Wayman⁸⁾에 의해 Fe-25Pt합금에서 발견되었으며 마르텐사이트 변태는 모상의 장범위 규칙(degree of long range order)의 증가에 따라서 비열탄성에서 열탄성으로 바뀌게 된다. Koval등과 Maki등은 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 Fe-Ni-Co-Ti 합금을 모상상태에서 시효하여, Kajiwara는 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 Fe-Ni-C합금을 ausforming에 의해 오스테나이트를 강화시켜 α' 마르텐사이트의 생성에 의해 거의 완전한 형상기억효과를 얻을수 있음을 보고하고 있다.

α' 마르텐사이트는 형태 또는 결정구조의 차이에 의해 표 2와 같이 lath, butterfly, lenticular 및 thin plate의 4종류로 구별되며 α' 마르텐사이트 변태를 하는 철계합금에서의 형상기억효과의 발현여부는 이와같은 α' 마르텐사이트의 형태 또는 결정구조의 차이에 의해서 구별된다. Lath 마르텐사이트의 내부구조는 전위를, butterfly 또

는 lenticular 마르텐사이트의 내부구조는 전위 및 쌍정을, 박판 마르텐사이트는 내부구조가 쌍정으로 되어 있다.

표 2 각 종류의 마르텐사이트의 특성¹⁶⁾

Morphology	Substructure	H.P	O.R	Ms
Lath	(tangled) dislocation	(111) r	K-S	High
Butterfly	dislocation + twins	(225) r	K-S	
Lenticular	dislocation + twins(mid-rib)	(259) r or (3 10 15) r	N or G-T	
Thin-plate	twins	(3 10 15) r	G-T	Low

K-S : Kurdjumov-Sachs
 N : Nishiyama
 G-T : Greninger-Troiano

내부구조가 각각 다른 α' 마르텐사이트중 형상기억효과는 박판 α' 마르텐사이트에서만 나타난다. 형상기억효과를 나타내는 α' 마르텐사이트는 ϵ 마르텐사이트 및 fct 마르텐사이트와 같이 모상/마르텐사이트 계면의 구조가 간단하고 평활한 계면을 갖는다. 더욱 박판 마르텐사이트 경계에 있는 오스테나이트는 전위를 거의 함유하고 있지 않다. 이는 마르텐사이트 변태 중에 도입되는 소성변형이 축적되지 않고 변태변형이 오스테나이트에 탄성적으로 수용됨을 의미한다.

다.

따라서 박판 마르텐사이트는 비록 변태 hysteresis가 트더라도 냉각 및 가열에 의해 모상/마르텐사이트 계면이동에 의해서 마르텐사이트가 성장 또는 수축하게 된다. 이와 같이 박판 마르텐사이트의 계면이동이 쉽고 가역적이다. 그러므로 박판 α' 마르텐사이트는 열탄성 마르텐사이트 변태를 하기 위한 필요한 조건을 갖추고 있으나 변태 hysteresis가 크기 때문에 항상 전형적인 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는것은 아니다.

fcc \rightarrow fct 마르텐사이트 변태의 경우, Oshima등^{17,18)}은 Fe-30Pd합금에서는 fcc \rightarrow fct \rightarrow bct와 같은 연속적인 마르텐사이트 변태가 일어나면서 여기서 fcc \rightarrow fct변태는 열탄성이며 이에 따라 형상기억효과가 나타남을 보고하고 있다. 또한 Fe-25Pt 합금에서도 역시 열탄성 fcc \rightarrow fct 마르텐사이트 변태에 의해 형상기억효과의 발현을 보고하고 있다.

fcc \rightarrow hcp변태에 의한 형상기억효과는 위의 두 경우와는 달리 비열탄성 마르텐사이트 변태에 의해서 나타나고 변태 hysteresis가 크다. Enami등¹⁹⁾에 의해 Fe-19Cr-10Ni합금에서 응력유기 ϵ 마르텐사이트의 역변태에 의한 부분적이기는 하나 형상기억효과의 가능성이 제안되었으며 Sato등은 Fe-30Mn-1Si합금 단결정에서 완전한 형상기억효과를 보고하였다. 그 이후 Muragami등¹³⁾에 의하여 다결정 Fe-30Mn-6Si 합금이 개발되었으며 최근에는 이의 단점을 보완한 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 및 Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co 합금등이 개발되어 실용화 단계에 있다.

제 2 절 Fe-Mn합금의 상변태 특성

Fe-Mn합금은 Mn의 함량에 따라 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변태 또는 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태에 의해 α' 마르텐사이트(bct) 또는 ϵ 마르텐사이트(hcp)와 같은 두종류의 마르텐사이트가 형성된다. Mn의 함량에 따른 ϵ 및 α' 마르텐사이트의 체적분율은 그림 1과 같다. ϵ 모상의 적층결합에너지가 낮은 Fe-Mn계 혹은 Fe-Cr-Ni계 합금에서 나타나며 탄소강과는 달리 서냉에 의해서도 생성된다.

한편 Mn량에 따른 ϵ 및 α' 마르텐사이트의 체적분율은 그림 1²⁰⁾과 같으며 적층결합 에너지의 변화는 그림 2²¹⁾에 나타내었다. Cina²²⁾는 Fe-Mn-X계 합금에서 Mn량이 2원계 Fe-Mn에서의 ϵ 마르텐사이트의 형성에 필요한 임계 에너지에 도달하지 않는한, ϵ 마르텐사이트는 생성되지 않음을 관찰하고 Mn이 ϵ 마르텐사이트 생성과 관련이 있음을 주장하였다. 또한 Bogachev등²³⁾은 ϵ 마르텐사이트의 생성은 Mn첨가에 따른 적층결합 에너지의 감소에 기인한다고 보고하고 있다. 그림 1 및 그림 2로부터 적층결합 에너지가 낮은 조성에서는 ϵ 마르텐사이트의 생성량이 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림 3은 적층결합이 ϵ 마르텐사이트의 핵성장장소로 작용하는 기구를 도식적으로 나타낸 것이다. fcc결정격자의 두 (111)면에서 $a/6[112]$ Shockley 부분전위의 slip은 fcc결정격자를 붕괴시키고 부분전위가 통과한 활주면에서 적층결합이 남게된다. fcc구조가 hcp구조에 대해 준안정상태라면 적층결합 에너지는 음의 값을 갖을 것이고 Shockley 부분전위의 slip은 계의 자유에너지를 감소시킬 것이

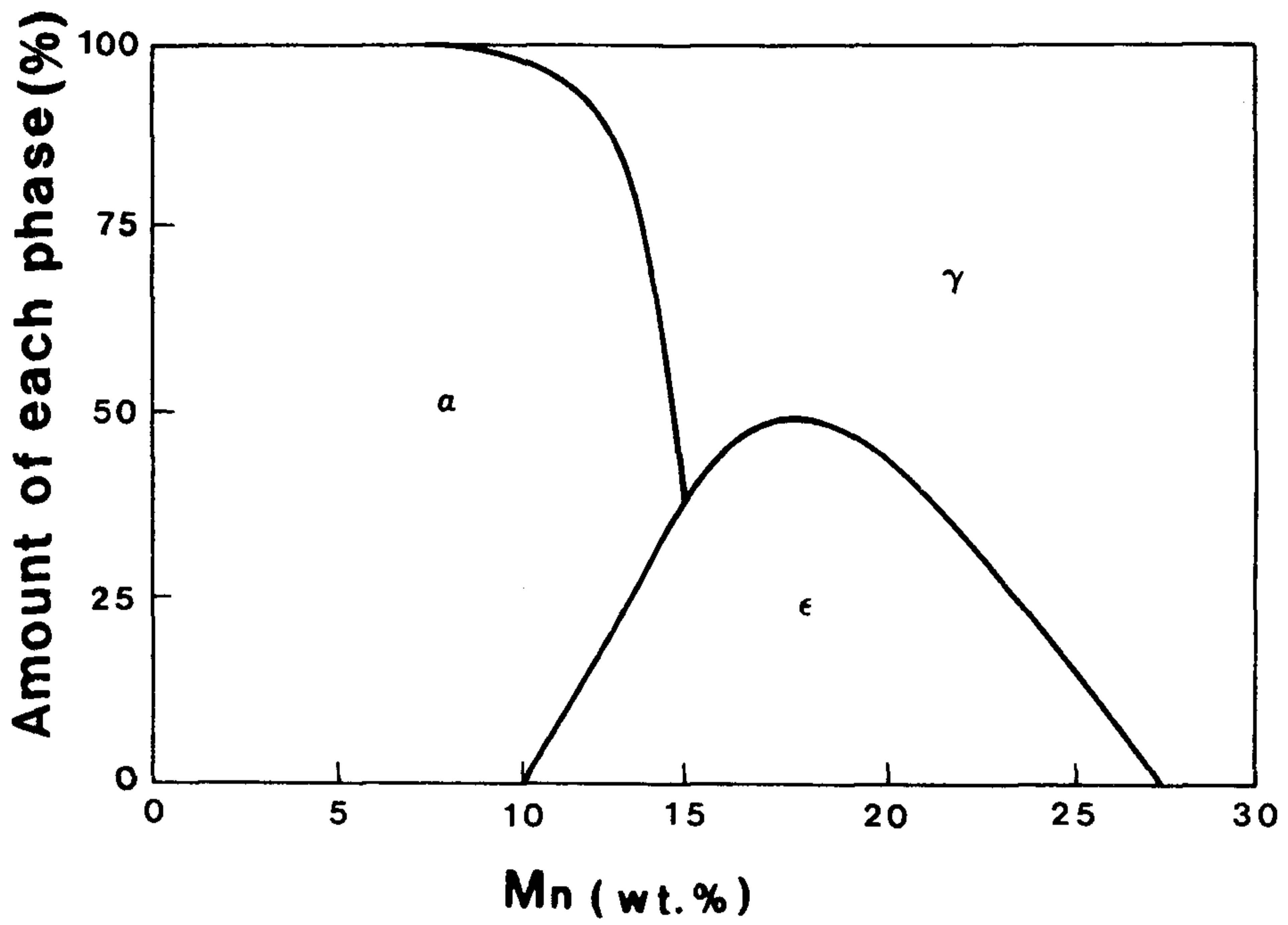


그림 1. 저탄소 Mn강에서 각 상들의 생성량

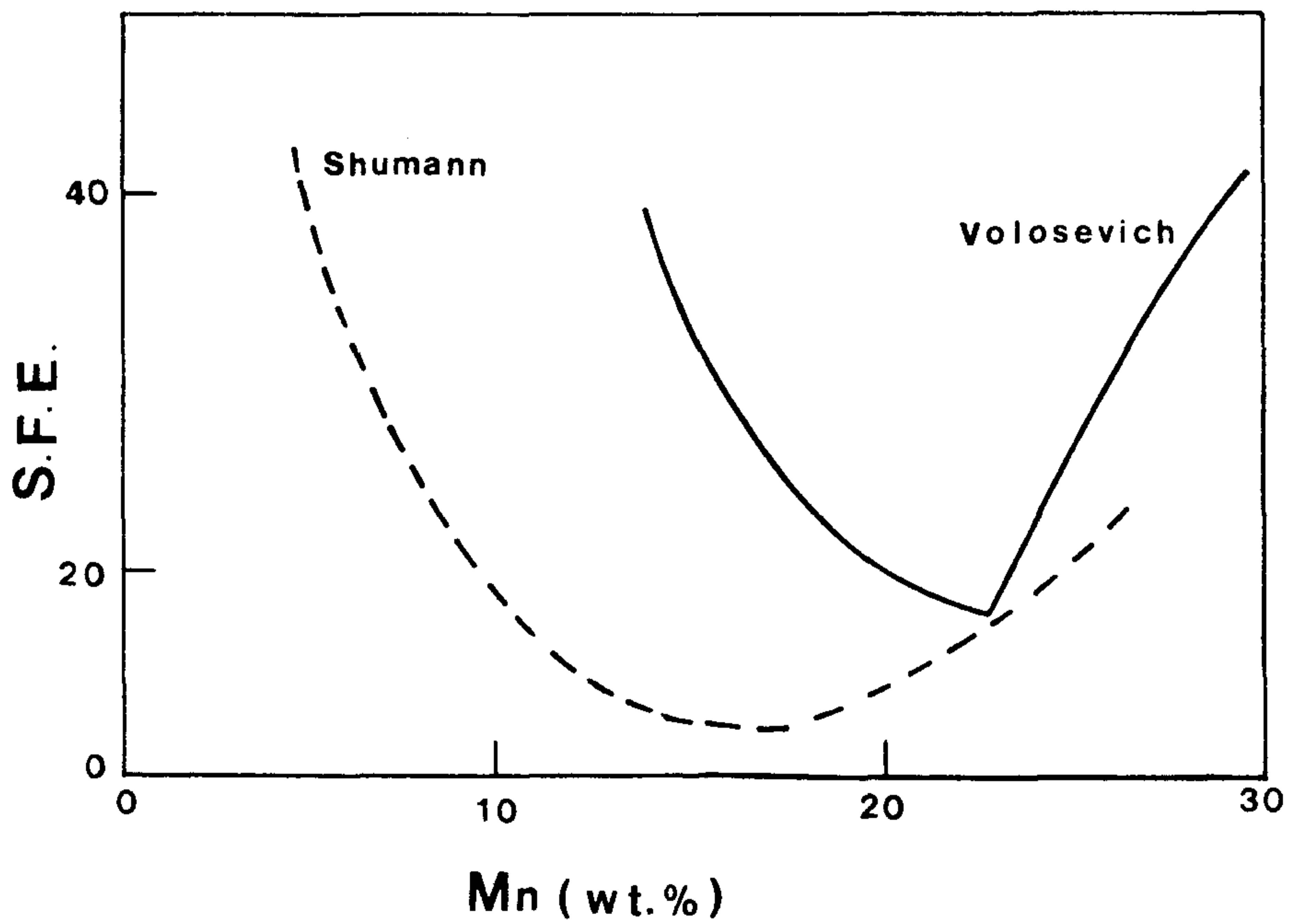


그림 2. Mn강에서 적층결함에너지에 미치는 Mn의 영향

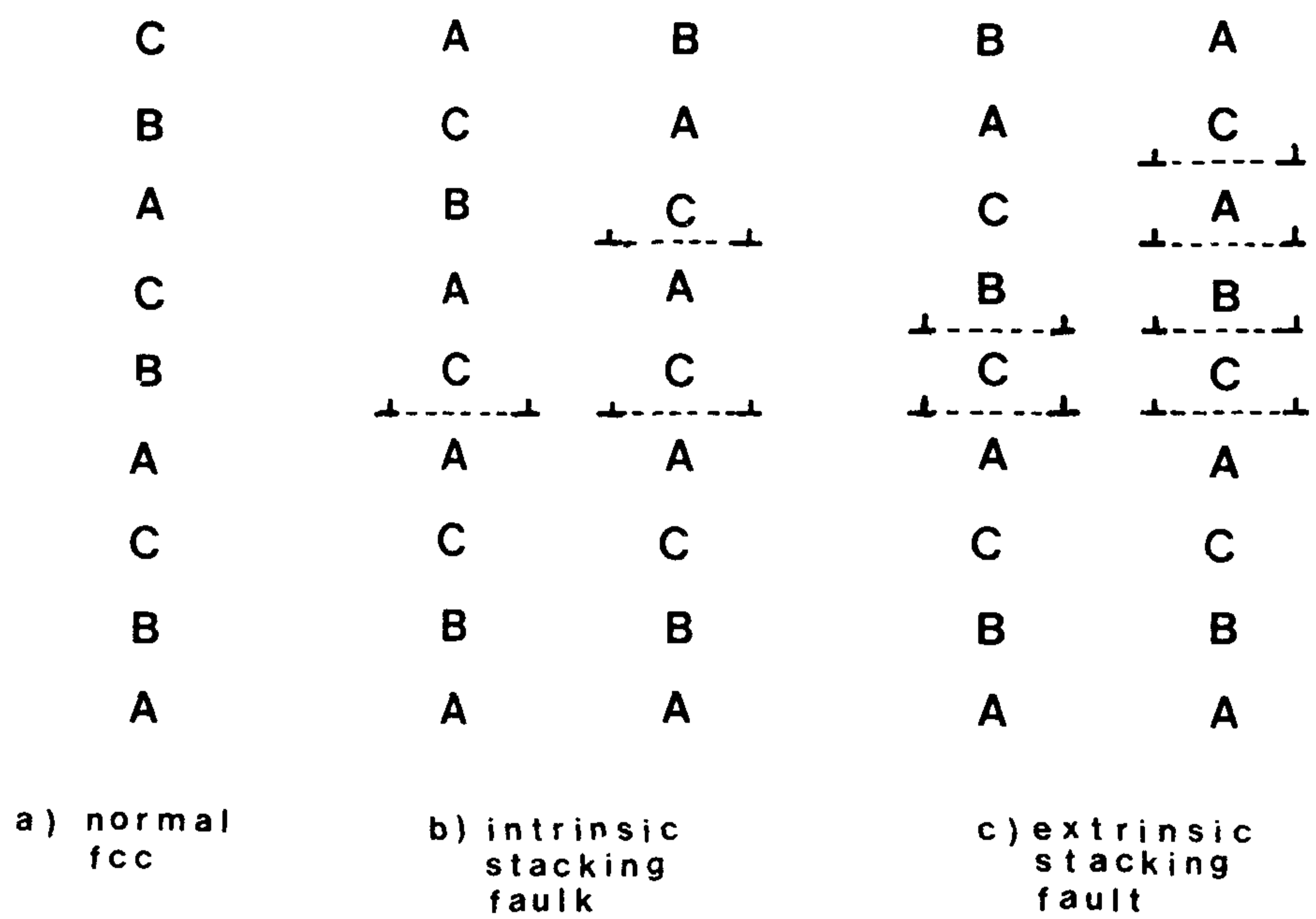


그림 3. fcc에서 최조밀면의 적층순서

다. fcc격자전위(lattice distortion)가 Shockley 부분전위로 분해된다고 하면 에너지 $G(r)$ 은 다음식²⁴⁾과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} G(r) &= E(r) + \gamma \cdot r \\ &= -K \ln(r/r_0) + \gamma \cdot r \end{aligned}$$

$2E(r)$ 은 평행한 두 부분전위가 거리 r_0 에서 r 로 멀어질 때 일어나는 에너지 감소량이고 항상 음의 값을 가지므로 적층결함 에너지가 음의 값을 갖는 조건만 형성되면 ϵ 마르텐사이트가 형성될 수 있다. 따라서 핵생성 장소로서의 작용은 온도가 낮아질수록 활발해 진다.

이와 같이 적층결함이 ϵ 마르텐사이트의 핵생성장소로 작용한다면 적층결함 에너지 γ 는 고전핵생성이론에 의해 다음과 같은 식²⁵⁾으로 나타내어 진다.

$$\gamma = n\rho(\Delta G^{\text{chem}} + E^{\text{str}})2 + 2\sigma(n)$$

여기에서 n 은 결함면의 수, ρ_A 는 조밀면에서 원자의 밀도, Δ^{chem} 는 모상과 생성물의 화학적 에너지 차, E^{str} 는 변형에너지, $\sigma(n)$ 은 표면자유에너지를 나타낸다. 위의 식에서 E^{str} 는 온도와 무관한 양의 값이므로 온도가 감소함에 따라 $|\Delta G^{\text{chem}}|$ 이 증가하여 E^{str} 보다 크게되면 T_0 온도 ($|\Delta G^{\text{chem}}| = E^{\text{str}}$ 인 온도)이하에서는 $\Delta G^{\text{chem}} + E^{\text{str}} < 0$ 이 되며 적층결함 에너지는 그림 4에서와 같이 적층결함 에너지결함의 두께가 증가함에 따라 적층결함 에너지는 감소하게 되고 온도저하에 따라 두께가 더 두꺼운 결함의 에너지는 급격히

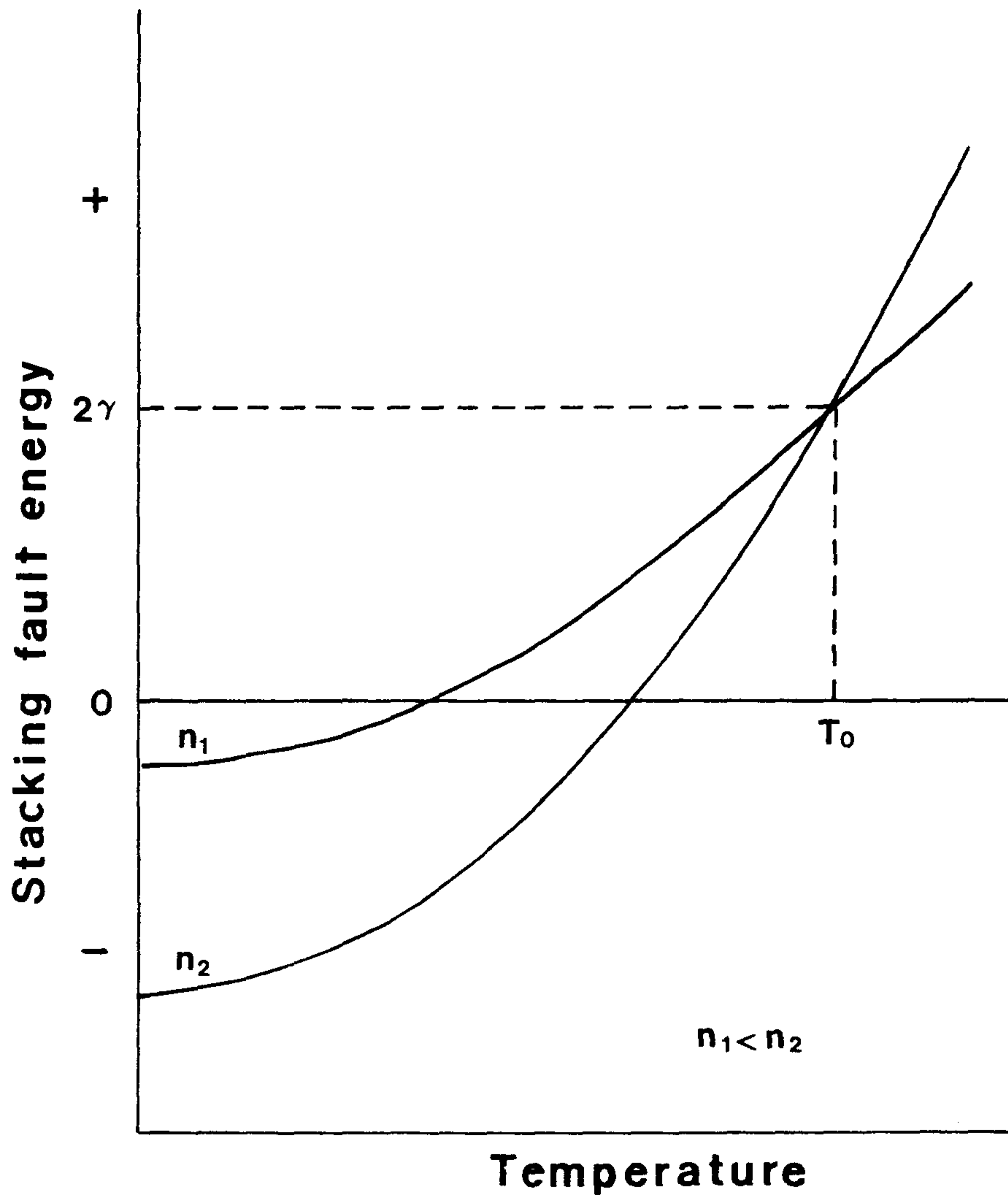


그림 4. 결함의 두께에 따른 결함에너지의 온도 의존성

감소하게 된다. 따라서 fcc→hcp 변태에서는 항상 적층결합 에너지는 0 또는 음의 값을 갖게되며 Ms온도는 양의 적층결합 에너지가 음의 적층결합 에너지로 변하는 온도이다.

제 3 절 $\gamma=\epsilon$ 변태에 의한 형상기억효과

Fe-Mn-Si합금의 형상기억효과는 Ni-Ti계 또는 Cu-Zn-Al계 합금등과 같이 열탄상 마르텐사이트의 가역적인 이동에 의한것이 아니라 Shockley 부분전위의 가역적인 이동에 의한 $\gamma=\epsilon$ 변태에 그 근거를 두고 있다. $\gamma=\epsilon$ 변태에 의한 형상기억효과는 이미 Co, Co-Ni, Fe-Mn, Fe-Mn-Cr 및 Fe-Cr-Ni 합금 등에서 보고되고 있다.^{10,26} ²⁷⁾ 이러한 합금에서 형상기억효과는 $(111)_{fcc} \parallel (00.1)_{hcp}$ 면 상을 이동하는 $a/6\langle 112 \rangle$ 부분전위의 가역적인 이동에 의해서 일어난다. 또한 fcc의 모상과 hcp의 마르텐사이트는 다음과 같은 Shoji-Nishiyama의 방향관계^{28,29)}를 갖는다.

$$(111)_{fcc} \parallel (00.1)_{hcp}$$

$$[112]_{fcc} \parallel [11.0]_{hcp} \text{ 또는 } [110]_{fcc} \parallel [11.0]_{hcp}$$

fcc 및 hcp 결정구조는 모두 조밀구조를 갖기 때문에 $(111)_{fcc}$ 면과 $(00.1)_{hcp}$ 면은 같은 원자배열을 갖는다. 단지 두 결정구조의 차이는 이 면들에 수직인 방향으로서 적층순서 일 뿐이다. 따라서 이론적으로 격자대응이 단순해진다. 그림 5는 두면을 각각 $[110]_{fcc}$ 및 $[1120]_{hcp}$ 방향으로 투영했을때의 원자배열을 나타낸다. 그림 5로부

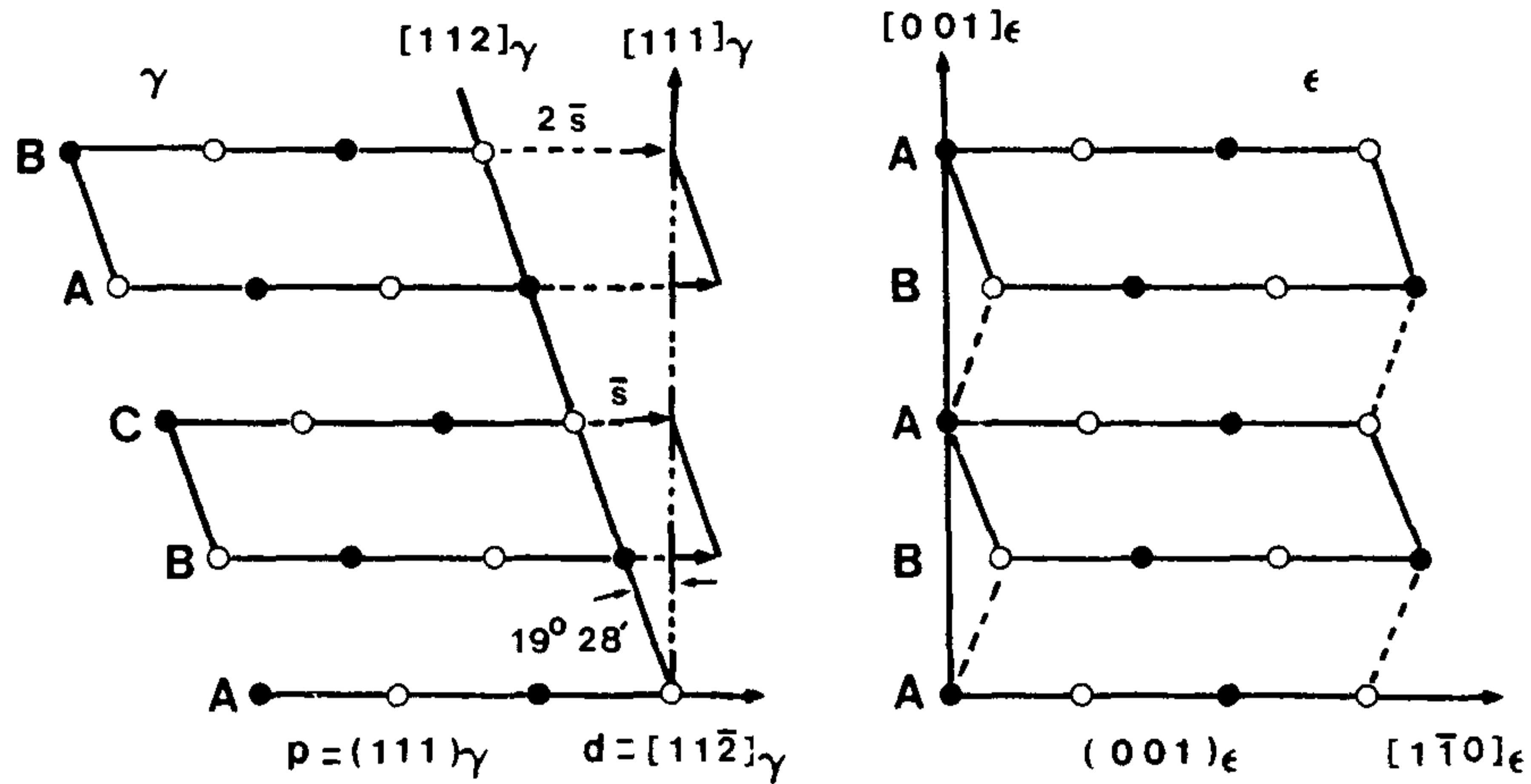


그림 5. fcc→hcp변태 기구

터 때 인접하는 두 $(111)_{fcc}$ 면이 $[112]$ 방향으로 $a/\sqrt{6}$ 만큼씩 이동하면 fcc결정구조는 19.28° 만큼 전단하여 hcp결정구조가 된다. 그림 6(a) 및 (b)는 각각 그림 5에서와 같이 격자변형을 일으키기 위한 세가지 방위 및 $(111)_{fcc}$ 면을 $[414]$ 방향으로 투영시킨 것을 나타낸다. 그림 6과 같이 원자들이 이동가능한 방향은 $a/\sqrt{6}[211]$, $a/\sqrt{6}[121]$ 및 $a/\sqrt{6}[112]$ 이다. 만약 냉각에 의한 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태시 위와 같이 3방향의 각각 다른 벡터가 같은 두께로 이동하게 되면 변태변형은 0이 되고 전단에 의한 변태변형은 bulk내에서 소멸된다.

따라서 형상기억효과를 나타내기 위해서는 하나의 슬립계가 다른 두개의 슬립계에 우선해서 작용해야 한다. 즉 Md온도 이하에서 그림 2.6(b)와 같이 $[414]$ 방향으로 인장응력이 작용하면 Burgers vector $b=aB$ 인 분전위가 우선적으로 작용하여 응력유기 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트 변태가 일어나고 결정은 인장방향으로 연신된다. 이것을 다시 As온도 이상으로 가열하면 냉각에 의한 경우와는 달

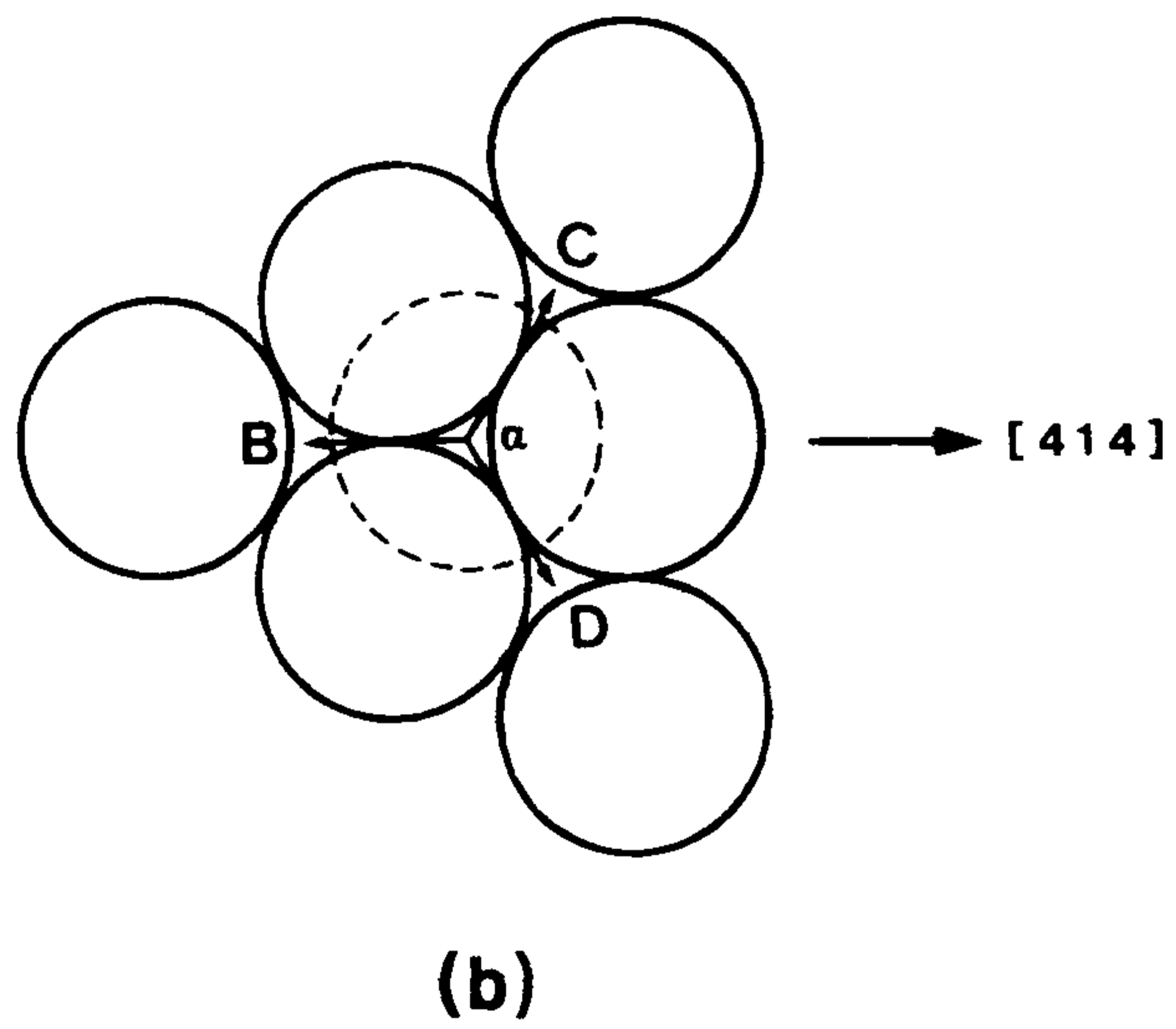
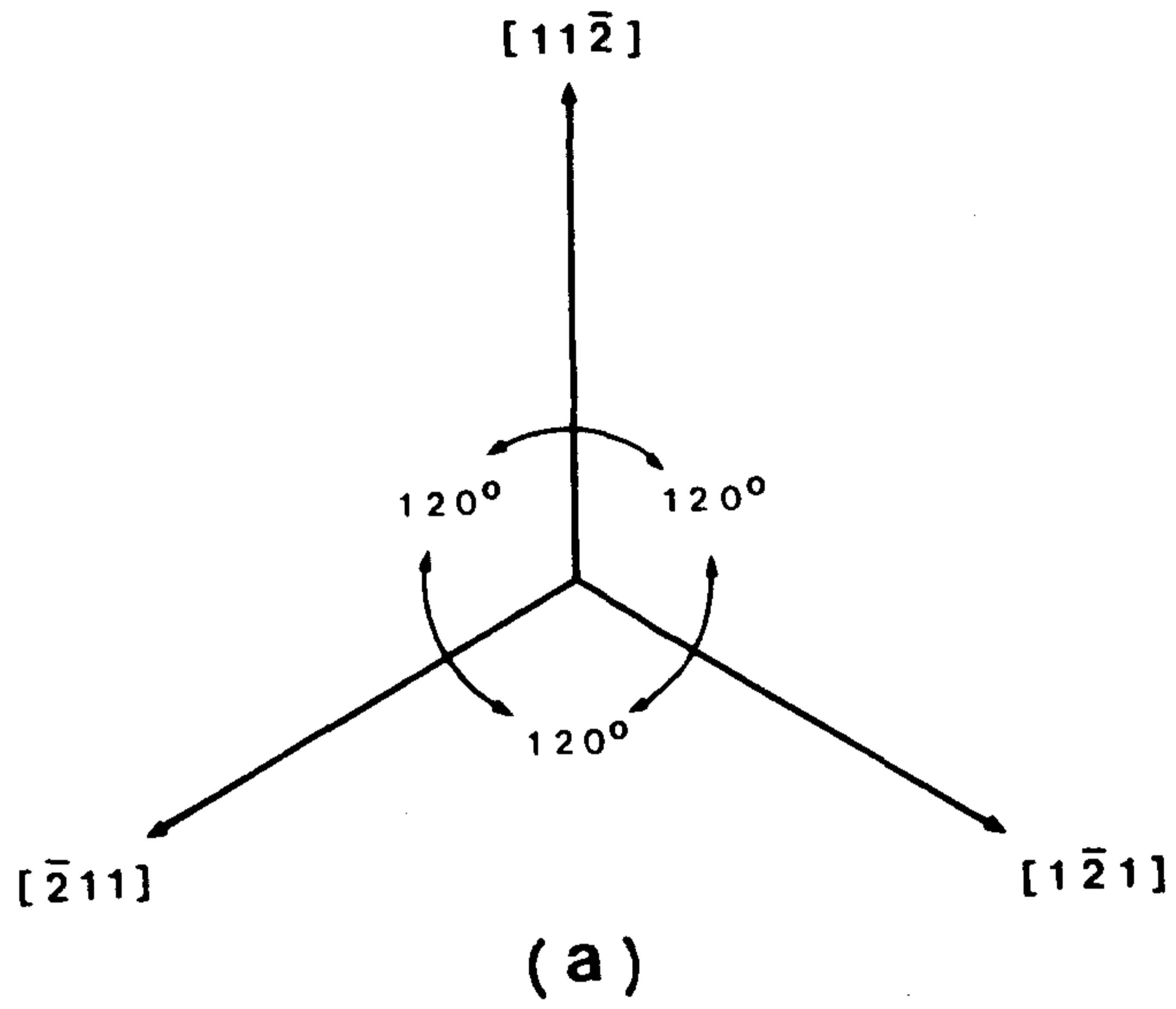


그림 6. fcc 전단면

리 $(11)_{fcc} \parallel (00.1)_{hcp}$ 면상에서 다른 두개의 슬립계 αC , αD 에 우선하여 $a/6[121]$, 즉 αB 슬립계만 작동되기 때문에 역변태에 의해서 형상을 회복하게 된다.

Shockley 부분전위의 움직임은 단범위 장해물을 극복하는 열활성화 과정이므로 3가지 형태의 부분전위에 의한 형상회복을 다음식^{2,3,4)}과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \epsilon_s = A (1 - \epsilon/\epsilon_0) & [\rho_1 \exp(-\Delta G_1^*/KT) - \rho_2/2 \exp(-\Delta G_2^*/KT) \\ & - \rho_3/2 \exp(-\Delta G_3^*/KT)] \end{aligned}$$

여기서 ϵ_0 와 ϵ 은 각각 변형에 의해서 도입된 ϵ 마르텐사이트와 역변태에 의해서 회복된 ϵ 마르텐사이트의 양이다. ρ_1 과 $\rho_2 (= \rho_3)$ 는 각각 Burgers vector가 αB 와 $\alpha C (= \alpha D)$ 인 전위밀도이고 A 는 상수, ΔG_1^* 와 $\Delta G_2^* (= \Delta G_3^*)$ 는 각 전위의 움직임에 필요한 활성화 에너지이다. 역변태에 의한 변태신율은 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \epsilon_s = A (1 - \epsilon/\epsilon_0) & [\rho_1 \exp(-\Delta G_1^*/KT) - \rho_2 \exp(-\Delta G_1^*/KT) \\ & - \rho_3 \exp(-\Delta G_3^*/KT)] \end{aligned}$$

여기에서 ϵ 은 길이변화에 의한 변형율이 아니고 역변태에 의한 신율을 의미하는 것이다. 역변태온도가 최대가 되는 온도는 가열되는 도중 가해지는 인장응력의 함수로 그림 7에 나타내었다. 전체의 형상변화가 비례한다고 가정하면서 R 로 표시된 shrinkage fraction (즉 형상기억효과에 의한 길이수축)은 그림 8과 같고 다음

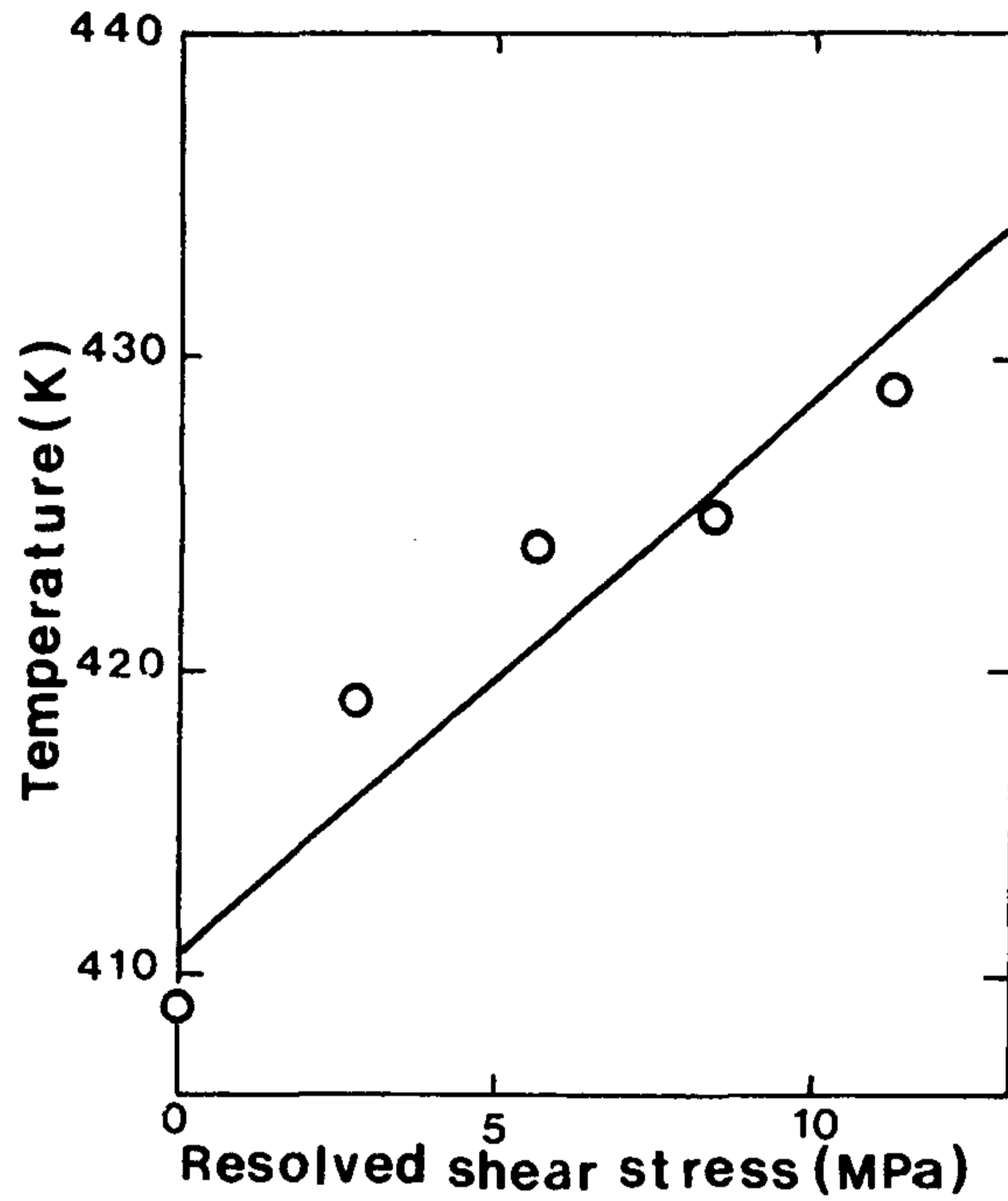


그림 7. 역변태 온도에 미치는 응력의 영향

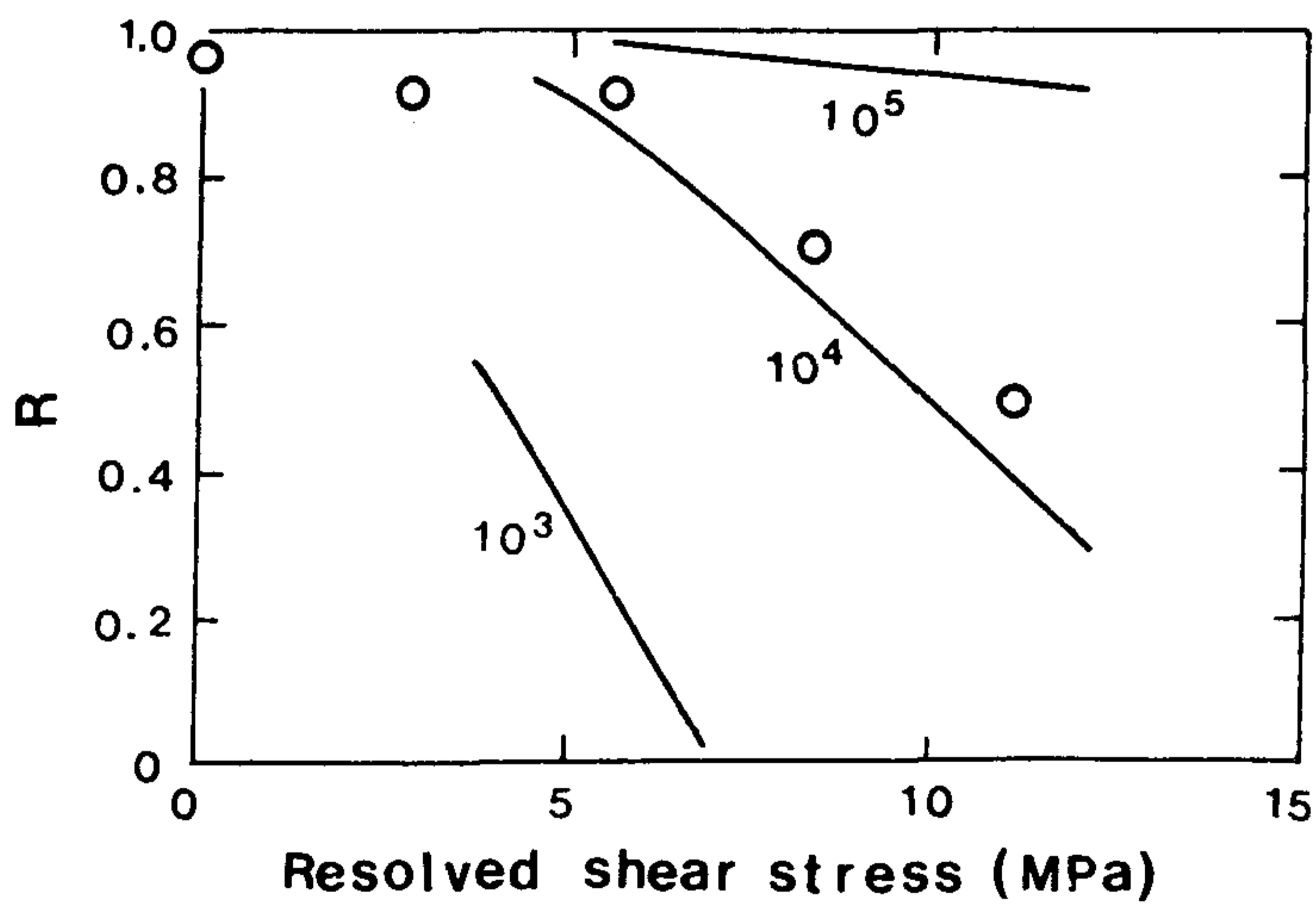


그림 8. 외부응력에 따른 회복율(실선은 이론치 임)

식과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = \epsilon s / \epsilon = (\rho_1 / \rho_2 - \alpha) / (\rho_1 / \rho_2 + 2\alpha)$$

$$\alpha = \exp[\Delta G_1^* - \Delta G_2^* / KT]$$

그림 8은 가열중 외부응력에 의해서 원상회복에 방해를 받고 있는것을 나타내고 있으며 활성화 에너지의 차이 $\Delta G_1^* - \Delta G_2^*$ 는 다음식과 같이 적분해서 구분할 수 있다.

$$\Delta G_1 - \Delta G_2 = (f_1 / f_2) s^* (f) df$$

여기에서 s^* 는 그림 9에서 빗금친 부분에 나타난 바와 같이 strain rate sensitivity 시험에 의해서 구할 수 있다. 전위에 가해지는 힘 f_1 과 f_2 는

$$f_1 = 2d\Delta g_{\rightarrow r} - \tau_1 b$$

$$f_2 = 2d\Delta g_{\rightarrow r} - \tau_2 b$$

로 나타내며 여기에서 τ 에 반대부호가 붙은 것은 앞의 그림 6에서 [414]방향으로의 인장응력 αB 로의 전단을 방해하고 $\alpha C(\alpha D)$ 에 대한 임계분해 전단응력(critical resolved shear stress)이다.

앞의 식에서 f_1 과 f_2 를 구하기 위해서는 다른 data가 필요한데 그것은 flow stress의 온도 의존성에 대한 것으로서

$$2d\Delta g_{\rightarrow r}(T) = 1.2 \times 10^{-4} (T - 350) + 5.0 \times 10^{-7} (T - 350)^2 \text{ (N/m)}$$

로 표시된다.

앞의 식을 유도하는데 flow stress의 온도 의존성에 구한 flow stress는 화학적 구동력과 관계가 있다. 위의 식에서 계산된 R값은 응력에 대하여 그림 8에 나타나 있으며 여기에서 ρ_1/ρ_2 는 10^4 정도로 변형중 특별한 type의 부분전위의 도입에 의해서 형상기억효과가 나타나는 것을 말해주고 있다.

제 4 절 형상기억효과와 T_N 온도의 과제

$\alpha \rightarrow \epsilon$ 변태에 의한 형상기억효과는 화학적 자유에너지에 의한 구동력과 외부응력이 잘 조화되어 특정방향의 부분전위의 운동이 가역적으로 일어나는 것에 의하여 나타난다. 이 조건을 만족하는 화학적인 구동력은 T_N 온도 즉 자기적 변태온도와 밀접한 관계가 있다.

T_N 온도는 냉각시 상자성체(paramagnetic material)에서 반강자성체(antiferromagnetic material)로 변하는 자기변태온도이다. 모든 물질계에서 나타나는 자기적 현상은 외부에서 인가된 자기장에 대한 물질의 반응정도에 따라서 대별된다³⁰⁾. 상자성체는 합성 영구 쌍자성체가 거의 0이거나 무시할 수 있는 양으로 인접 쌍극자 간의 상호작용은 무시되어 하나의 쌍극자에 작용하는 자장은 외부에서 가한 자장 뿐이다. 자장 H가 가해지면 쌍극자가 자장의 방향으로 배열하는 성질에 의해 자화도 M은 다음과 같다.

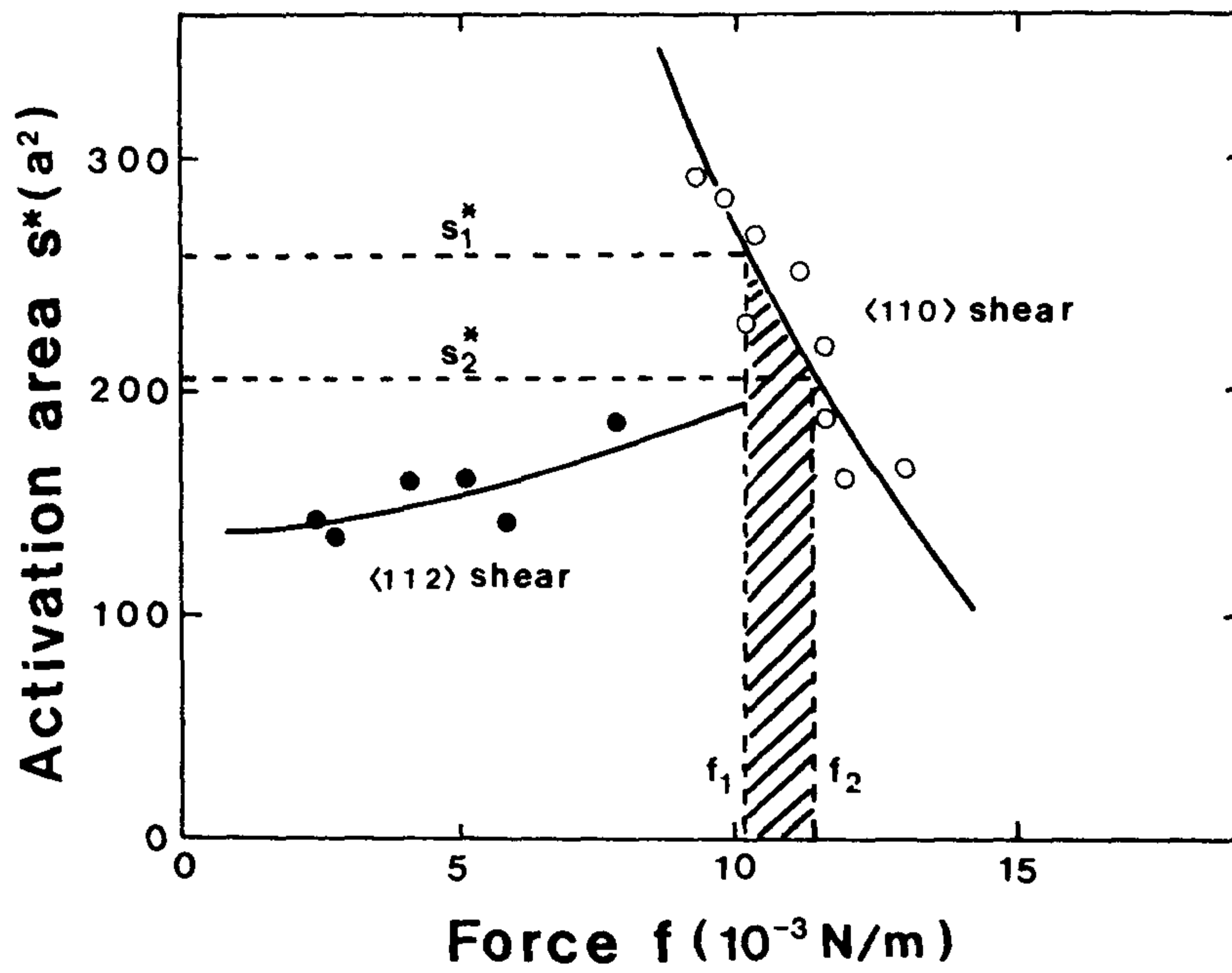


그림 9. 전위에 가해지는 힘에 대한 strain rate sensitivity 시험으로 구한 활성화 에너지

$$M = N\mu_0 H \beta^2 / KT$$

여기에서 N 은 쌍극자의 수, μ_0 은 absolute permeability, β 는 Bore magneton을 각각 나타낸다. 이때 자기감수율(magnetic susceptibility) χ_m 은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \chi_m &= M/H \\ &= N\mu_0 H \beta^2 / KT \\ &= C/T \end{aligned}$$

반가자성에서는 각각 영구자기쌍극자간의 거리가 너무 작아 인접 자기 쌍극자가 자장이 가해졌을때 anti-parallel하게 배열하는 자성체로 Neel temperature (T_N)이상에서는 $\chi_m = M/H^0 = C/T + \theta$ 를 만족하나 그 이하에서는 강자성체와 유사하게 자발자화 분극이 일어난다. 이들 각 자기장의 특성은 자기감수율의 온도 의존성으로 알 수 있는데 그림 10과 같다.

Fe-Mn계에서는 γ 와 ϵ 마르텐사이트의 두 상이 주로 형성되는데 두 상 모두 antiferro \rightarrow paramagnetism transition을 한다. 모상의 T_N 은 280-500K의 범위에서 Mn의 함량에 따라 증가한다. 이러한 T_N 온도는 M_s 온도와의 상호관계에 의해 형상기억효과와 밀접한 관계가 있다^{31, 32}). 만약 T_N 온도가 M_s 온도보다 높으면 오스테나이트는 안정화되어 ϵ 마르텐사이트는 생성되지 않는다. 반대의 경우로서 M_s 온도가 실온보다 높은 경우 냉각에 의해 여러방위의 ϵ 마르텐사이트가 생성되어 변형에 의해 생성될 응력유기 ϵ 마르텐사이트의 양이 적게

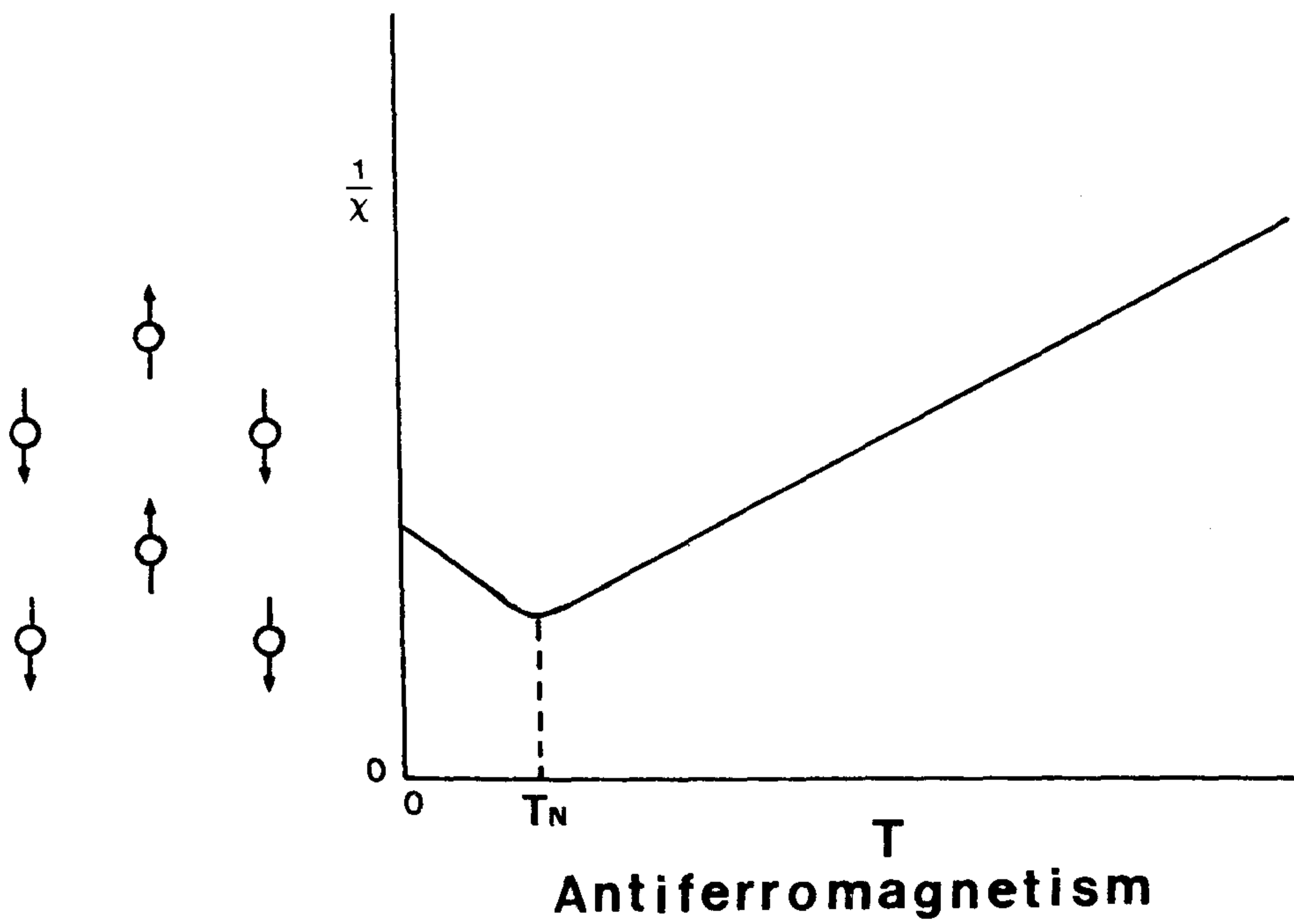
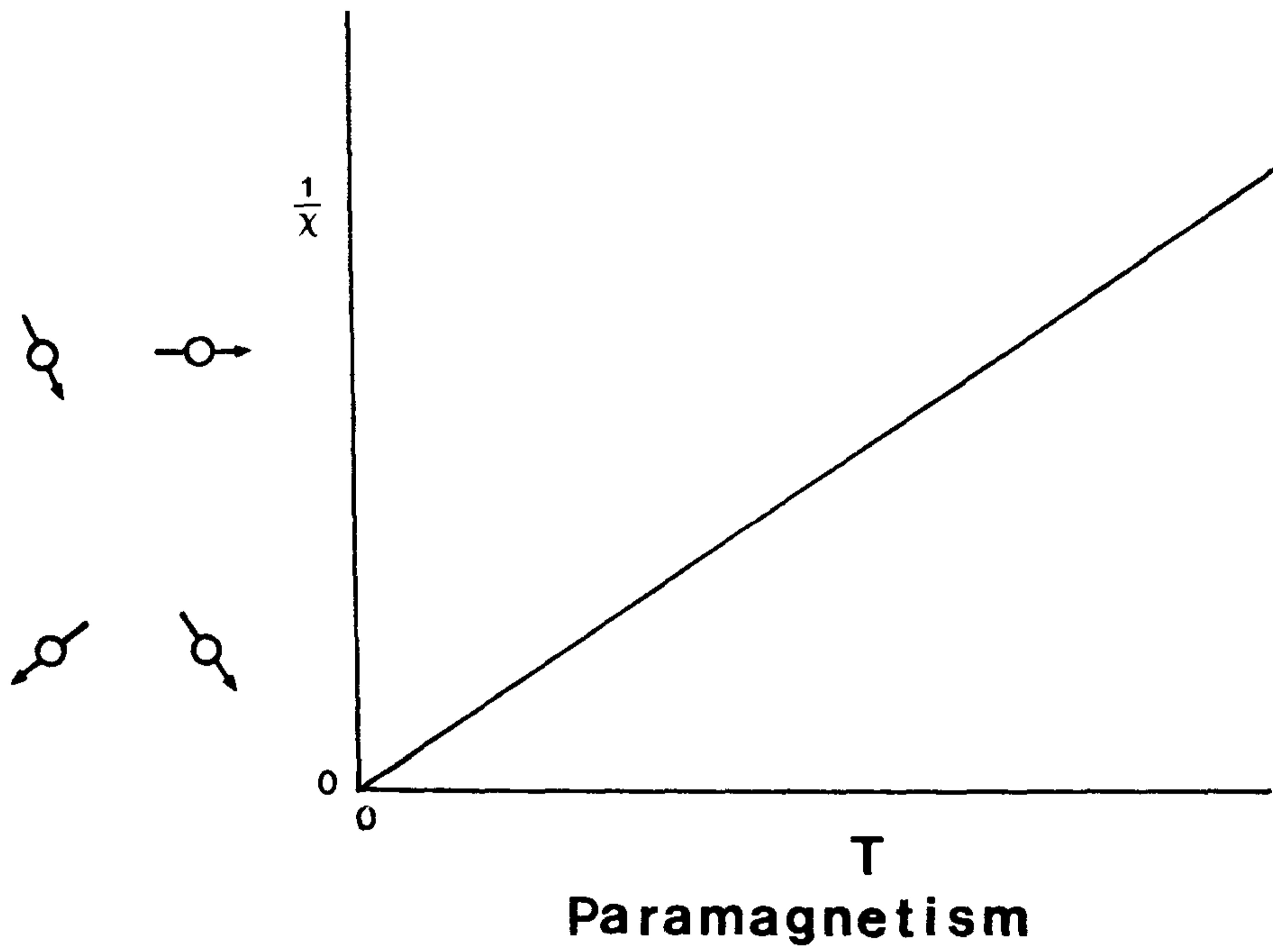


그림 10. 반자성과 상자성의 온도에 따른 자화도의 변화

되어 형상기억효과는 떨어진다. 한편 T_N 온도가 실온이하이고 T_N 온도와 M_s 온도가 비슷하게 되면 상온에서 오스테나이트 단상으로 되며 이때는 변형에 의해 생성되는 ϵ 마르텐사이트의 양이 많아지게 되며 이러한 ϵ 마르텐사이트의 역변태에 의해 형상기억효과가 좋아진다. Fe-Mn계에서는 적층결함에너지를 낮추어 ϵ 마르텐사이트를 생성시키기 위해서는 Mn의 첨가가 필수적이나 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 M_s 온도는 하강하고 T_N 온도는 높게되어 형상기억효과가 감소한다.

제 5 절 응력유기 마르텐사이트 변태

마르텐사이트 변태는 확산이 없어 원자들의 협동적인 이동 (cooperative movement)에 의해 변태가 일어나는 집단변태 (military transformation)이다. 또한 상변태는 두 쌍의 자유에너지 차이에 기인하므로 마르텐사이트 변태가 일어나기 위해서는 마르텐사이트의 자유에너지가 모상의 자유에너지 보다 낮아야 한다. 그러나 마르텐사이트 변태시에는 1) 모상과 마르텐사이트의 정확도에 의존하는 계면에너지 2) 변태시 계에 도입되는 탄성 변형에너지 3) 변태시 집단변형에 기인되는 소성 변형에너지 4) 탄성 진동에너지 등과 같은 비화학적 자유에너지가 증가하므로 모상과 마르텐사이트의 화학 자유에너지의 차가 변태시 도입되는 비화학적 자유에너지의 증가분보다 같거나 크지 않으면 변태가 일어나지 않는다. 따라서 마르텐사이트 변태에는 합금계에 따라 일정량의 변태구동력이 필요하게 되어 그림 11과 같이 모상과 마르텐사이트의 화학자유에너지가

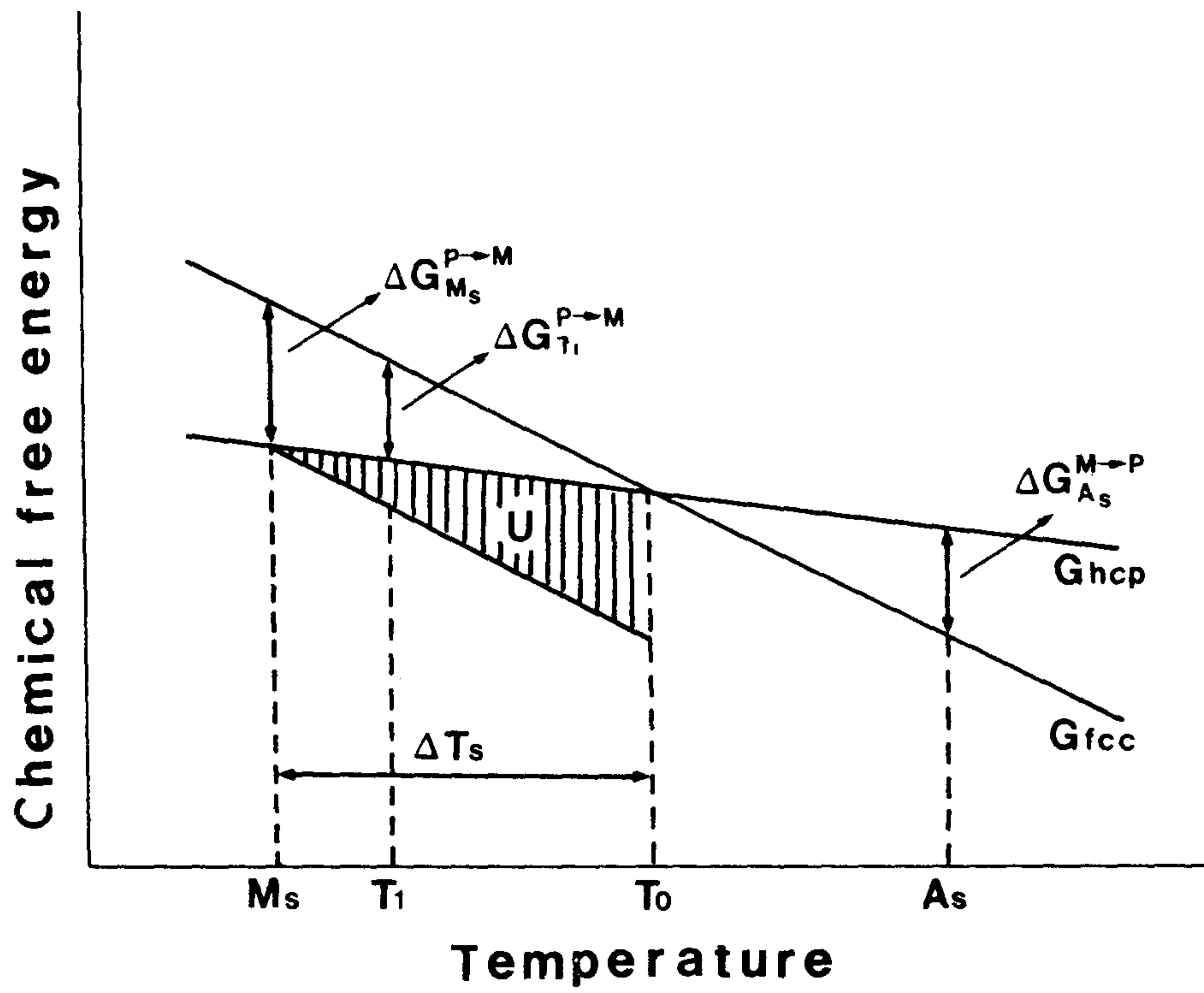


그림 11. 모상과 마르텐사이트의 자유에너지 변화(ΔT 는 핵생성에 필요한 과온도)

같은 온도인 T_0 보다 적당히 낮은 온도 즉 마르텐사이트 변태 개시온도인 M_s 까지 과냉해야 변태가 일어나기 시작한다. M_s 온도에서 마르텐사이트 핵생성에 필요한 구동력 ΔG^{P-M} 은 다음식³³⁾과 같다.

$$\Delta G^{P-M} = \Delta H^{P-M} (T_0 - M_s) / T_0$$

여기서 ΔG^{P-M} 은 모상에서 마르텐사이트로 변태할 때 화학자유에너지의 차, ΔH^{P-M} 은 마르텐사이트로 변태할 때의 엔탈피변화, T_0 은 모상 및 마르텐사이트의 자유에너지가 같은 온도, M_s 는 마르텐사이트 변태 개시온도를 각각 나타낸다. 또한 모상으로 역변태하기 위해서도 구동력 (ΔG^{P-M})이 필요하며 T_0 보다 적당히 높은 온도까지 과열하지 않으면 역변태가 일어나지 않는다.

ΔG^{P-M} 은 규칙합금과 불규칙합금에서는 큰차이가 있으며 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 규칙합금에서는 작은 과냉도로도 마르텐사이트를 얻을 수 있다. 변태시 수반되는 비화학자유에너지의 차에 기인하는 ΔG^{P-M} 은 모상이 불규칙구조를 갖는 합금에서 일어나는 비열탄성 마르텐사이트 변태의 경우에는 크게 되나 모상이 규칙구조이고 마르텐사이트와 결정구조가 비슷한 합금에서 일어나는 열탄성 마르텐사이트 변태에서는 계면에너지, 소성변형에너지 및 탄성변형 에너지등과 같은 비화학자유에너지가 적게 되어 변태 구동력 ΔG^{P-M} 은 작게 된다.

한편 마르텐사이트 변태는 모상의 격자변형에 의해 일어나므로 외부에서 전단응력이 작용하면 변태가 조장될 수 있다. 즉 전단응력에 의해 행해진 기계적인 일의 양(U)만큼 변태에 필요한

구동력은 그림 11과 같이 감소되어 Ms는 상승하여 Ms온도 이상에서는 마르텐사이트 변태가 일어나게 된다. 외부에서 가해진 응력에 따른 Ms온도의 변화식³³⁾은 다음과 같다.

$$dM_s/d\sigma = U_{\max}/(d\Delta G/dT)$$

그림 11에서 보는 바와 같이 T_1 에서 모상에 응력을 가할 때 기계적 구동력(U)이 화학적 구동력 ($\Delta G_{T_1}^{P-M}$)에 가산되면 마르텐사이트 변태는 총구동력이 $\Delta G_{M_s}^{P-M}$ 에 일치하는 임계응력에서 개시한다. $U = \Delta G_{M_s}^{P-M} - \Delta G_{T_1}^{P-M}$ 는 T_1 에서 응력유기 마르텐사이트 변태에 필요한 임계 기계적 구동력이다. 기계적 구동력은 응력과 마르텐사이트 결정방위 함수이며 Patel등³⁴⁾에 의하면 다음과 같이 표현된다.

$$U = \tau\gamma_0 + \sigma n\epsilon_0$$

여기서 τ 는 마르텐사이트의 habit plane에서 변태전단방향 (transformation shear direction)으로 분해된 전단응력 γ_0 는 habit plane에서 수직으로 분해된 응력, ϵ_0 는 변태시 habit plane에 수직으로 팽창된 양을 나타낸다. 만약 시편이 그림 12와 같이 σ 의 응력을 받았을 때 τ 와 σn 은 각각 마르텐사이트 결정의 주어진 방위에 대하여 다음식과 같이 나타내어 진다.

$$\tau = 1/2\sigma n \cdot \sin^2 \cdot \cos\alpha$$

$$\sigma n = \pm 1/2 \sigma_1 (1 + \cos 2\alpha)$$

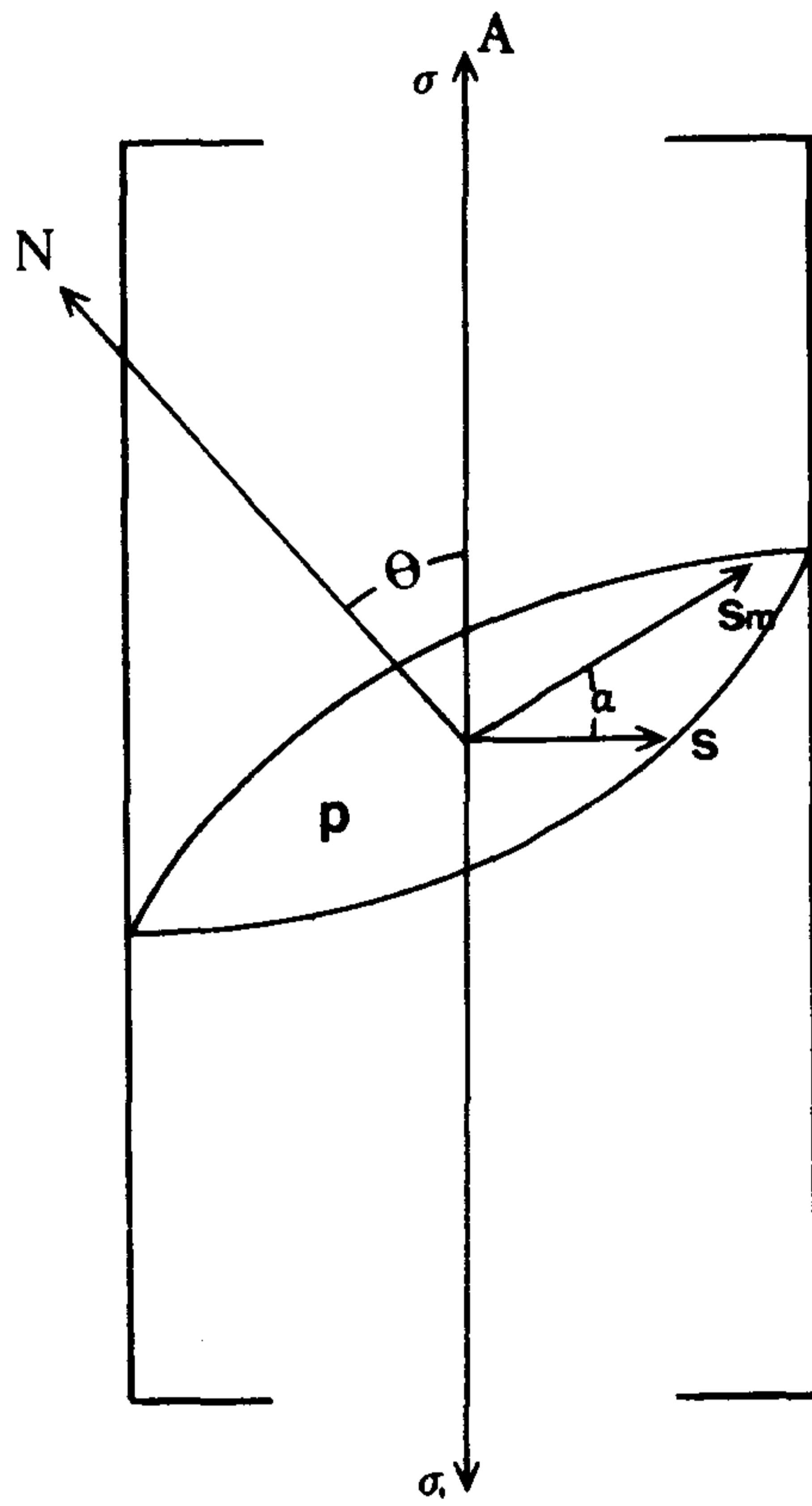


그림 12. 응력방향(A)에 따른 Schmid factor

σ_1 은 작용한 인장 또는 압축응력의 크기, θ 는 응력축에 habit plane의 법선과 이루는 각을 나타낸다. α 는 habit plane에 있어서 응력에 의한 최대전단방향과 변태전단방향이 이루는 각, \pm 부호는 인장응력과 압축응력의 경우를 나타낸다. 앞의 식들로 부터 마르텐사이트 변태의 기계적 구동력은 다음식과 같다.

$$U = 1/2 \sigma_1 [r_0 (\sin 2\theta \cdot \cos \alpha) \pm \epsilon_0 (1 + \cos 2\theta)]$$

위의 식에서 \pm 부호는 인장 및 압축응력을 각각 나타내며, ϵ_0 의 부호는 팽창시 +, 압축시 -가 된다. 마르텐사이트 변태시 수축할 경우 외부에서 압축응력을 가하게 되면 이 부호는 +로 된다. 그리고 괄호안의 첫항은 압축이나 인장응력 모두에 대해서 항상 +값을 갖게 된다. 일반적으로 마르텐사이트 변태에서 $r_0 \gg \epsilon_0$ 이고 $\sin 2\theta \approx (1 + \cos 2\theta)$ 이므로 우변의 괄호내의 값은 1항을 지배한다. 따라서 응력의 부호와 관계없이 U의 값은 +값이 되어 응력은 항상 마르텐사이트 변태를 돕는 방향으로 작용한다.

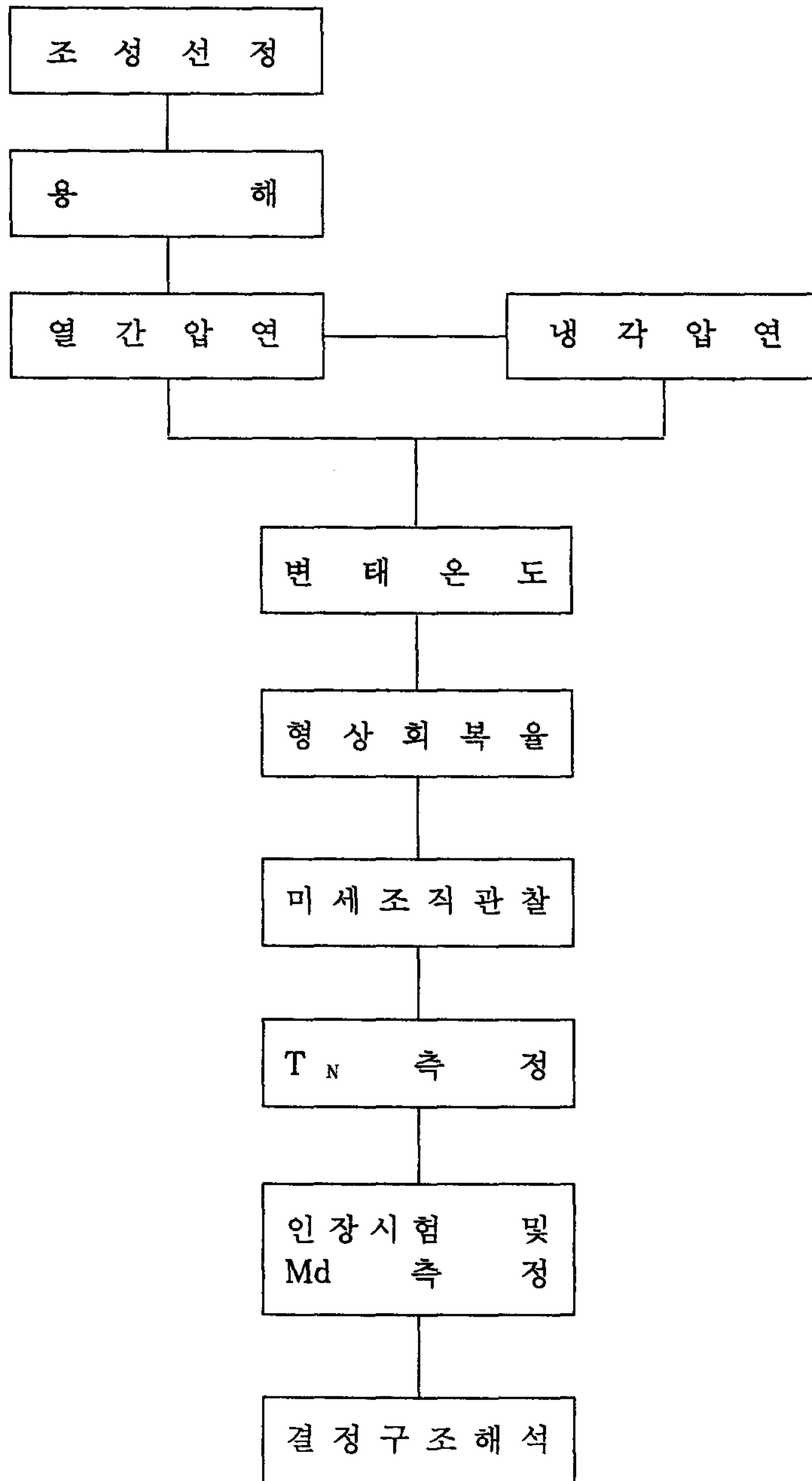
제 6 절 변태신율과 형상회복율의 관계

a/6 [112] Schockley 부분전위의 가역적인 이동에 의해 변태를 하는 Fe-30Mn-6Si계 형상기억합금에서 응력유기 마르텐사이트 변태에 따른 변태신율 (transformation elongation)을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}\epsilon_0 &= \sqrt{(m^P \sin \chi_0)^2 + 2m^P \sin \chi_0 \cos \lambda_0 + m^n \sin \chi_0} \\ &\approx m^P \sin \chi \cdot \cos \chi_0\end{aligned}$$

위의 식에서 변태신율은 변태기구 및 Schmid인자에 크게 의존함을 알 수 있으며 Wayman의 계산에 의하면 최대 19%인 것으로 알려져 있다. 따라서 Fe-Mn-Si계에서 응력유기에 의한 이론적인 변태신율이 얻어지고 이의 완전한 역변태가 일어난다면 형상회복율은 변태신율에 가까운 값을 나타낼 것으로 기대된다. Ni-Ti계 형상기억합금의 경우 이론적으로 가능한 형상회복율은 인장변형율을 기준으로 이론치와 비슷한 7~8%의 형상회복율을 갖는다. 그러나 철계 합금의 경우 이론적인 변태신율이 얻어지기 위해서는 1) 완전한 fcc단결정 상태에서 Schmid인자가 큰 [414]방향으로 인장하여 2) (111) [112]방향으로 하나의 Schockley 부분전위가 $a\sqrt{6}$ vector만큼 균일한 이동이 일어나야 하며 이러한 전제 조건으로서 T_N 및 적층결함에너지가 낮고 모상의 강도가 클것등이 요구되고 있다. 또한 변태신율에 상당한 형상회복율이 얻어지기 위해서는 $\epsilon \rightarrow r$ 역변태시 ϵ 및 α' 마르텐사이트가 잔류하지 않고 완전히 오스테나이트로 변태가 일어나야 할 것이다. 실제 Sato등⁴⁾의 연구에 의하면 Fe-30.8Mn-6.3Si 단결정에서는 [414]방향으로 인장시킨후 가열하면 9%인장에서 거의 완전히 회복하고 있음을 보여주고 있다.

제3장 실험방법



제 1 절 시편제작

용 해

철기 형상기억합금은 대기용해가 가능하나 본 연구에서는 정확한 조성의 합금을 얻어 합금개발의 기초로 삼기 위하여 진공유도 방법으로 주괴를 제작하였다.

용해는 진공유도용해로에서 마그네시아 도가니에 Fe, Cr, Mn, Co는 cold charge하고 Si는 앞의 금속이 용해된 다음 hot charge하는 방법으로 행하였다. 용해중 Mn의 비산을 막기 위하여 200torr 정도의 Ar분위기를 유지하였다. 용탕온도 1600°C에서 pouring하여 45×45×130mm(5 pounds) 크기의 주괴를 제작하였다. 주괴의 표면은 전반적으로 깨끗한 편인데(Cr+Mn)의 함량이 높아질수록 주조성이 나빠져 주괴의 표면이 거칠어지는 경향이 있는데 그리 심각할 정도는 아니었다.

열간압연

용해에서 제작된 주괴는 950°C에서 2시간동안 균질화처리 시킨후 이온도에서 열간압연하여 두께가 5mm인 판으로 제작하였다. (Mn+Cr)의 함량이 40이되면 표면에 crack이 발생하나 가공은 가능하였고 45이상은 열간가공이 불가능하였다. 1 pass마다 10%의 압하율(두께수축율)로 2 pass마다 재가열하였으며 열연이 끝난 판재는 H₂O : HNO₃ : HF=9.0 : 0.8 : 0.2의 용액에 15분간 침적하여 산화막등 결함을 제거하였다.

냉간압연

열연판재는 1 pass마다 0.2mm 정도를 줄여나가는 방식으로 해서 1.3mm 두께까지 냉간압연하였으며 이때 단면수축율은 75%였다. 이 판재는 필요한 형상으로 shearing machine으로 절단하여 시편을 제작한 다음 여러가지의 조건으로 열처리하여 시편으로 사용하였다.

2.2 특성시험

형상기억효과 시험

시편을 원형으로 bending시킨 후 시편의 곡률직경으로 부터 형상기억효과를 측정하였다. 반듯한 시편을 그림 13처럼 직경이 D_0 인 원통에 감아서 bending시키면 tension side에서는 $\pi(D_0+2t) - \pi(D_0+t) / \pi(D_0+t) = t/(D_0+t)$ 만큼의 인장변형이 생기고 compression side에서는 마찬가지로 $t/(D_0+t)$ 만큼의 압축변형이 생기게 된다. (D_0+t) 는 평균곡률직경으로 환산하여 D 라 한다. 이와같은 방법으로 그림 13의 (a)는 변형적인 형상으로 $D = \infty$ 이므로 $(t/D)_1 = 0$ 가 된다. 이 시편을 (b)처럼 bending시키면 변형량은 $(t/D)_2$ 가 되고 이를 가열시키면 $(t/D)_2$ 가 될 때 형상회복효과는 $(t/D)_2 - (t/D)_1 / (t/D)_2 \times 100$ 으로 계산된다. 이 방법으로는 상변태에 의한 부피팽창이나 수축을 배제할 수 있어 정확한 형상기억효과를 측정할 수 있다.

인장시험

인장시편은 그림 14와 같이 ASTM sub-size (gage length : 25

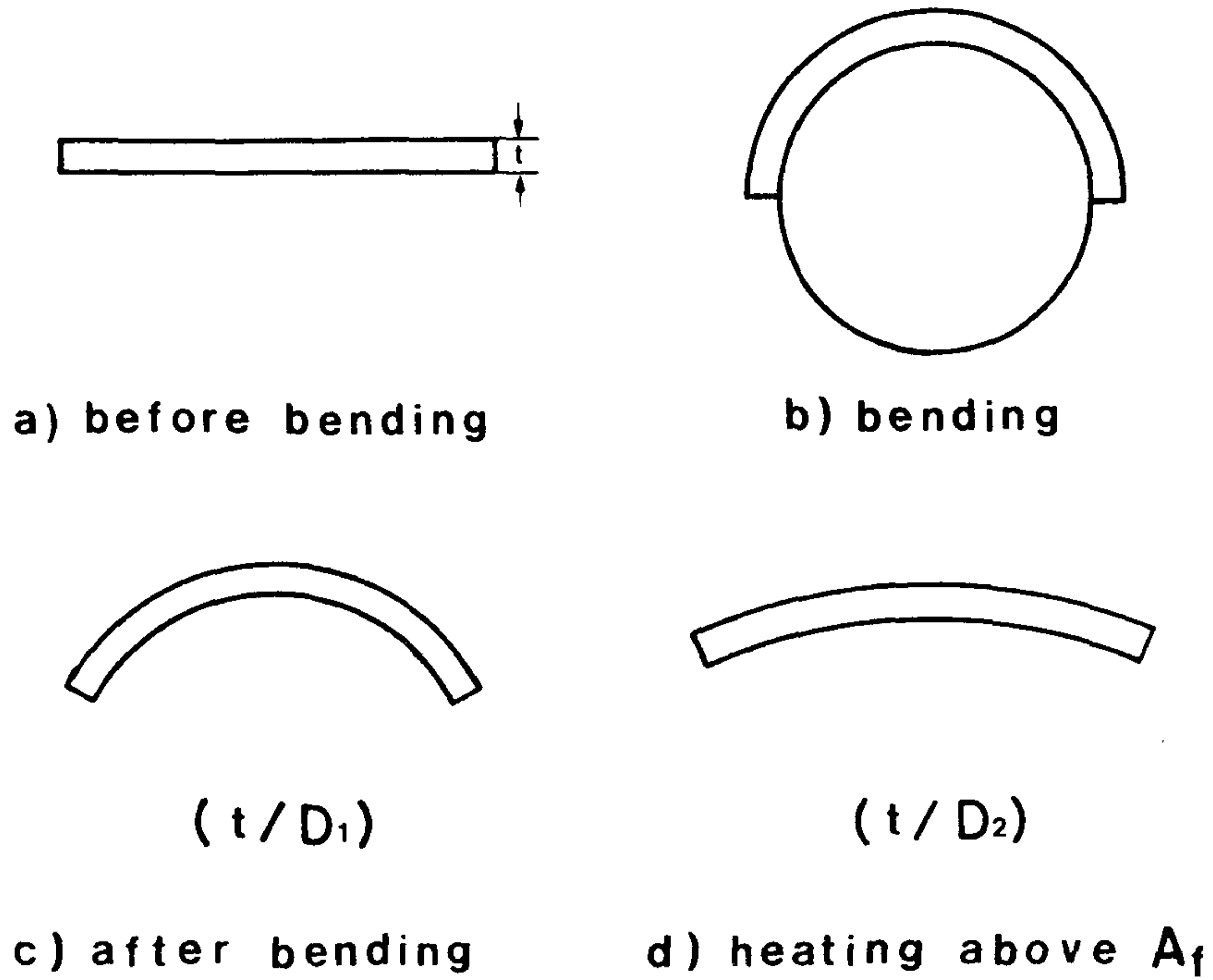
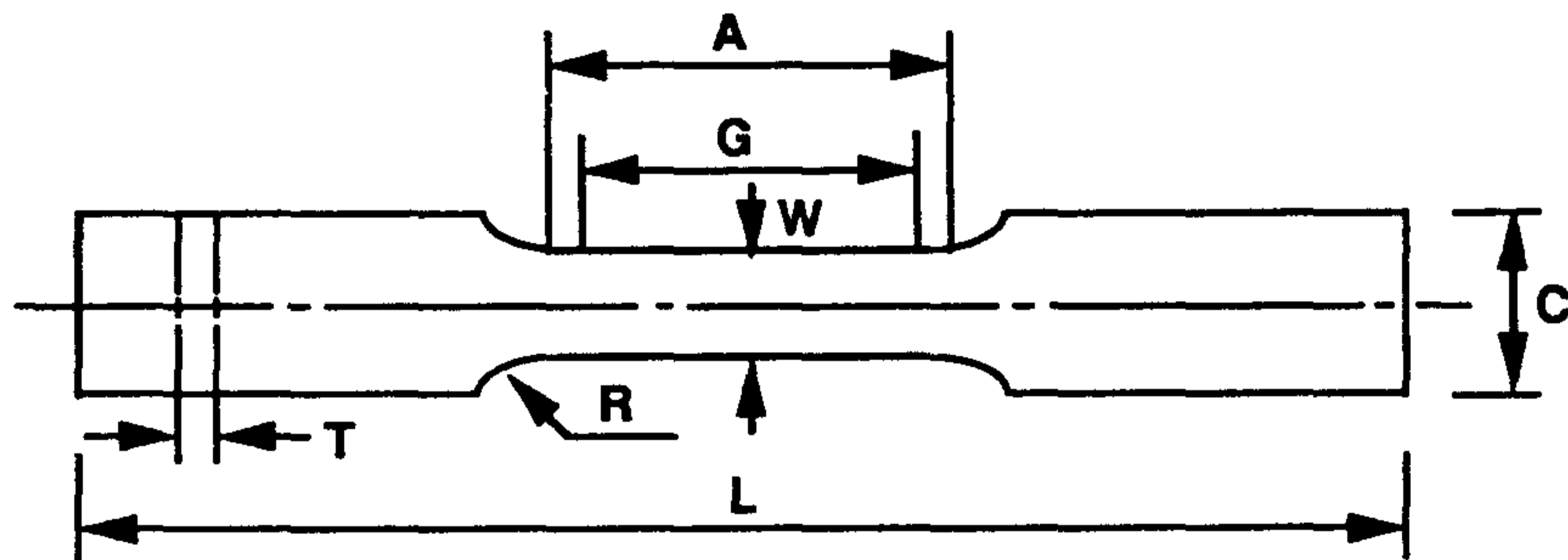


그림 13. 형상회복을 측정 방법



- G : Gage length 25 (unit : mm)
- W: Width 6.25
- T : Thickness 1.3
- R : Radius of fillet 6
- L : Over-all length 100
- A : Length of reduced section 27.3
- C : Width of grip section 10

그림 14. 본연구에서 사용된 인장시편

mm)으로 제작하였다. 기계가공중 응력에 의한 마르텐사이트 변태가 생길 수 있으므로 인장시편으로 기계가공후 열처리하는 방법을 이용하였다. 인장시험시 변형량은 extensometer를 부착하여 정확히 측정하였다.

또한 변형온도는 인장시험기(Instron 1127)의 부속품인 environmental chamber를 이용하였으며 가열은 heater로 냉각은 CO₂를 이용하였다.

Md온도 측정

Md온도란 변형에 의해서 마르텐사이트가 유기될 수 있는 최고의 온도로 이 온도이하에서 변형시켜야 형상기억효과가 가능하다. 이 온도는 앞의 방법과 같이 온도에 따른 항복강구를 구했을 때 이 항복응력이 가장 높은 온도가 Md온도가 된다.

미세조직관찰

광학현미경조직 관찰용 시편은 기계연마도중 응력에 의한 마르텐사이트 생성을 방지하기 위하여 표면을 화학연마후 perchloric acid(1 part)+butylcellosolve(9 part)의 혼합용액에서 전해연마하였다. 이때 전압은 35~40V, 시편과 전극간의 거리는 2~2.5cm정도로 하였다. 각 상들의 구분을 용이하게 하기 위하여 전해연마후 1.2%의 potassium metabisulfate 수용액으로 1분정도 착색부식하였다. 이 경우 마르텐사이트 상들이 잘 관찰되나 결정립계가 선명하게 나타나지 않아 결정립크기를 측정할 때에는 부식시간을 3분으로 하였다.

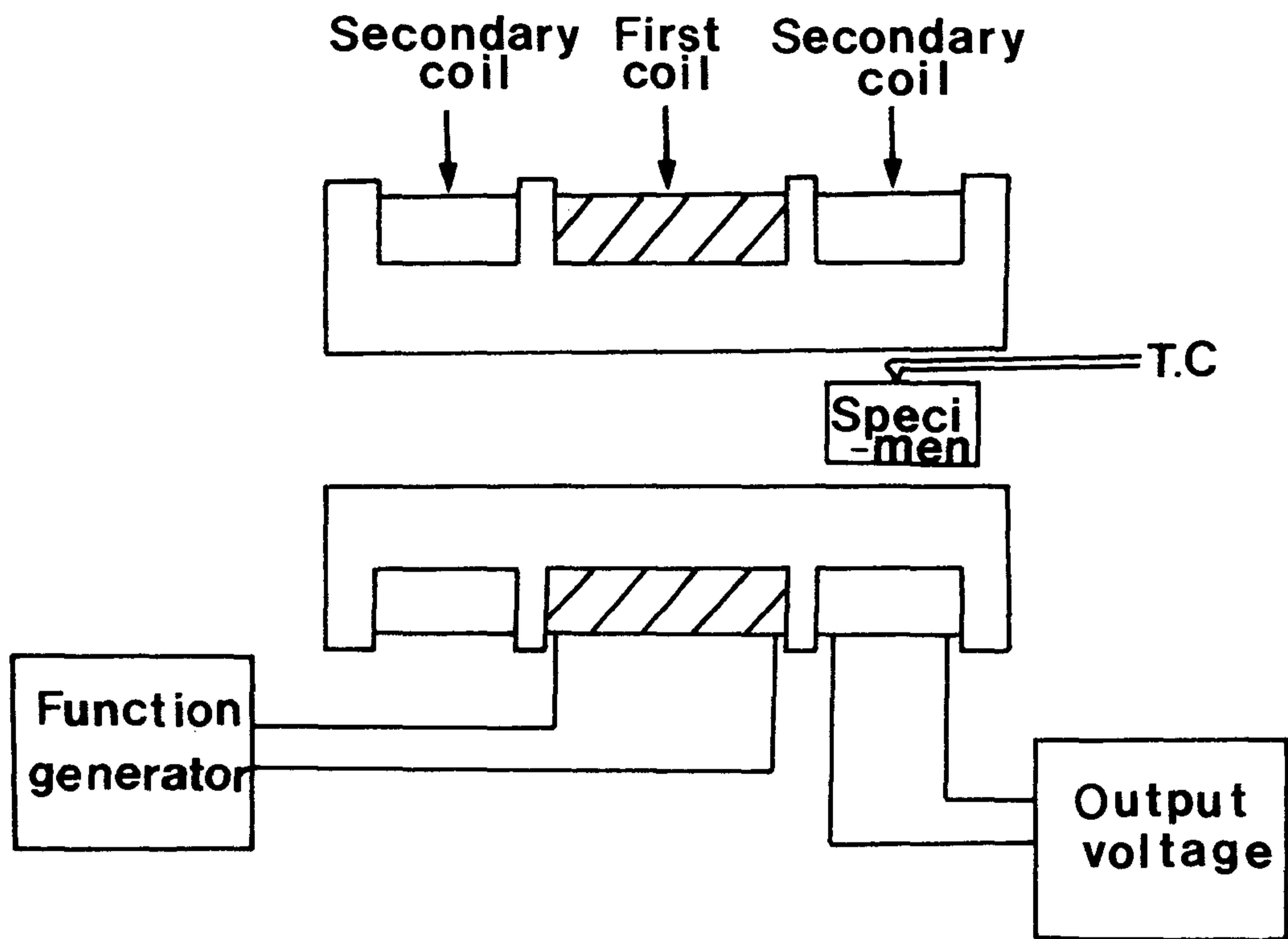


그림 15. 자기변태온도 측정장치

또한 투과 전자현미경 관찰용 시편은 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 50 μm 의 두께로 절단한 다음 perchloric acid(2 part)+acetic acid(8 part)의 용액에서 15V로 젯트연마하여 천공한 후 가속전압 120KV에서 관찰하였다.

X-선 회절시험

이 시험은 조직관찰과 마찬가지로 전해연마하여 시편을 제작하여 CuK_α 특성X-선을 이용하여 35°~95°의 범위에서 수행하였으며 주사속도는 2°/min, 가속전압은 35KV, 전류는 20mA였다.

Preferred orientation을 측정하기 위한 pole figure는 Rigaku D-MAX-3C를 이용하여 반사법으로 관찰하였다.

자기변태온도(T_N) 측정

자기변태온도(paramagnetic \leftrightarrow antiferromagnetic transition temperature)는 그림 15와 같은 장치를 이용하여 측정하였다. 자성을 띄지 않으며 절연체인 석영관에 1차 코일을 1000회 감고 2차 코일을 서로 반대 방향으로 100회씩 감아주면 LVDT(linear variable differential transformer)가 된다. Function generator를 이용하여 구형파의 current를 10KHz정도로 흘려주면 Faraday의 induction법칙에 의하여 2차 코일에 기전력이 다음과 같이 유도된다.

$$-(d\phi/dt) = \epsilon$$

여기에서 ϕ 는 magnetic flux이고 ϵ 은 유도 기전력이다. 한편

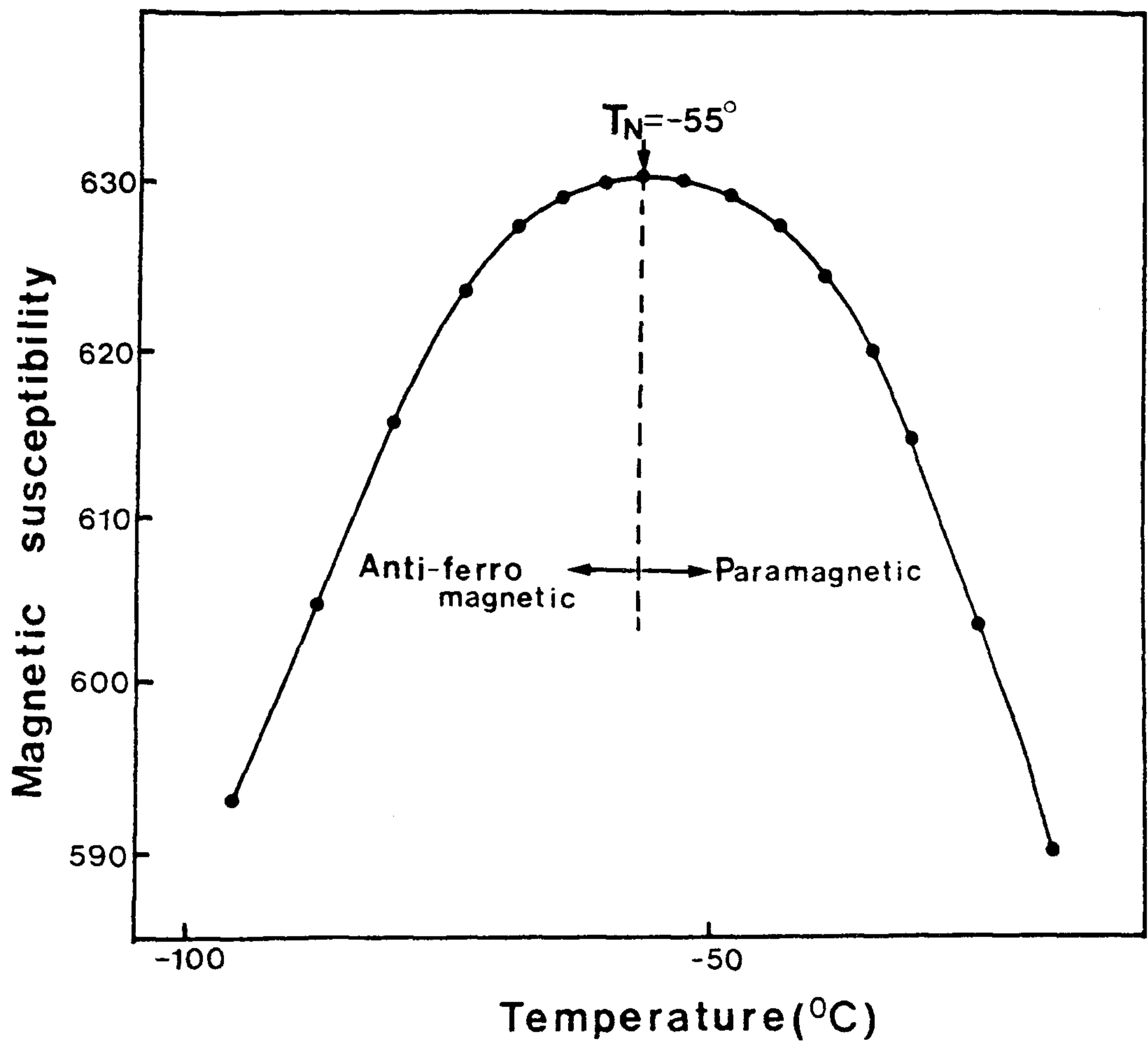


그림 16. Fe-30Mn-6Si 합금의 온도에 따른 자화도의 변화

2차 코일의 순방향과 역방향은 감은수가 각각 100회 씩으로 같기 때문에 시편이 2차코일의 순방향과 역방향에 걸치게 되면 유도 기전력이 없다. 따라서 2차 코일의 어느 한쪽에만 시편이 걸치도록 하였다. 이렇게 해서 1차 코일에 current를 흘려주면 유도되는 기전력은

$$B = H + 4\pi M$$

$$M = X_m \cdot H \text{가 된다.}$$

여기에서 B는 magnetic induction, H는 magnetic field, M은 magnetization, X_m 은 magnetic susceptibility이므로 유도되는 기전력은 magnetic susceptibility에 비례하게 된다. 합금을 열간 압연상태에서 절단하여 액체질소 온도로 냉각시킨 다음 자연 가열시키면서 측정한 magnetic susceptibility vs temperature 곡선을 구하여 보면 magnetic susceptibility가 온도의 상승에 따라 증가하다가 어느 온도에 이르면 온도상승에 따라 감소하게 되는데 이 온도가 자기변태 온도(T_N)가 된다.

그림 16은 Fe-300Mn-6Si 합금을 열간압연 상태에서 절단하여 제작한 시편을 액체질소로 냉각시킨다음 자연가열시 측정한 magnetic susceptibility vs 온도 곡선이다. magnetic susceptibility는 반자성에서는 온도에 대해서 감소하고 상자성에서는 증가하므로 최고점이 T_N 이 된다. 따라서 T_N 은 -55°C 가 되는데 이는 Sato등의 결과와 잘 일치하고 있다.

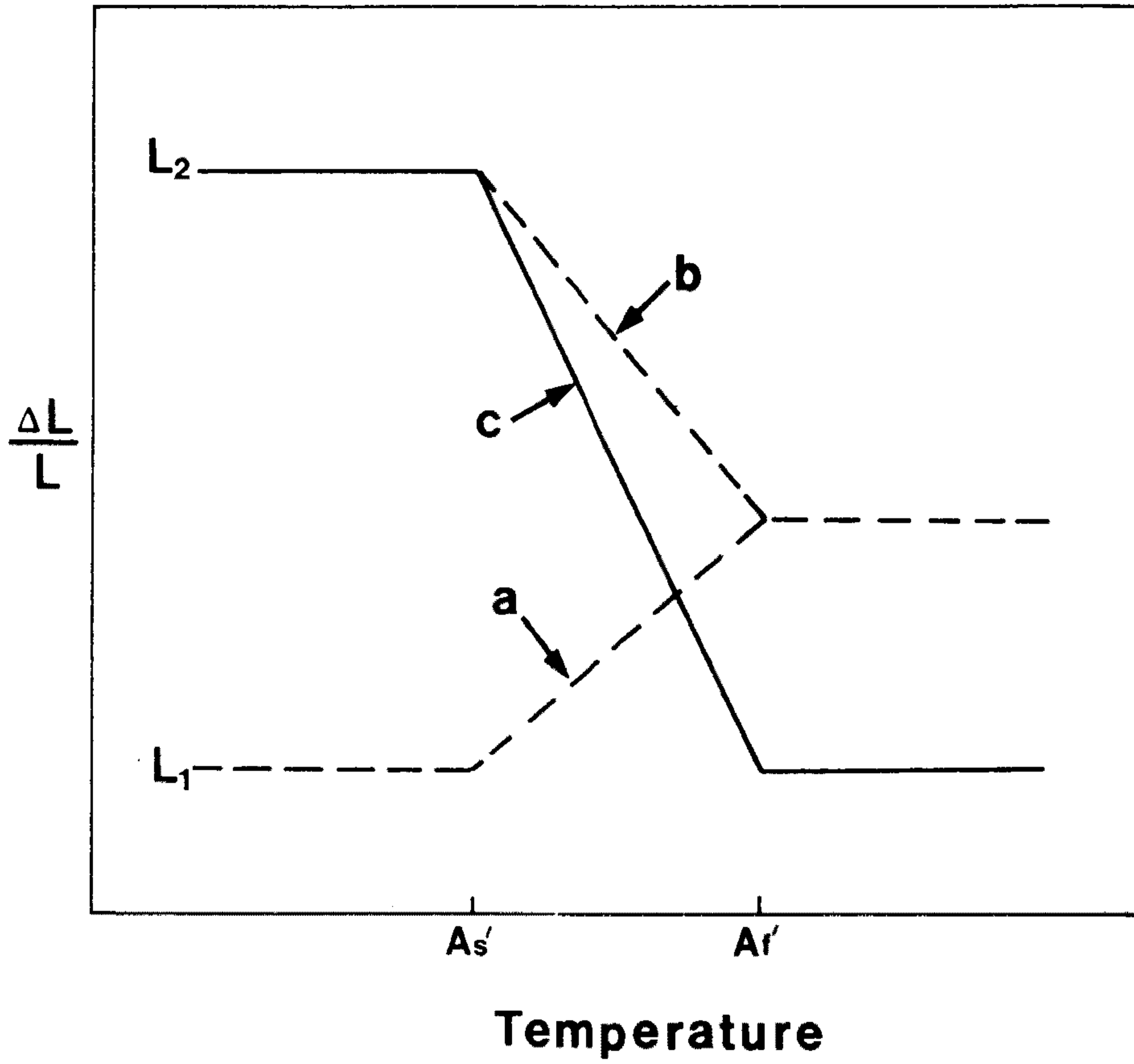


그림 17. Ni-Ti합금에서 중간상에 의한 가열시 길이변화 거동
 (a ; 무변형, b ; 변형후 TMA에 의해서 측정된 것,
 c ; 실제의 형상기억 거동)

DSC(differential scanning calorimeter) 시험

Rigaku사(DSC 8230) 제품을 이용하였으며 50mg의 시편을 채취하여 10°C/min의 속도로 냉각과 가열시키면서 변태거동을 관찰하였다. $\epsilon \rightarrow \gamma$ 변태의 온도는 300°C 이하로 DSC로 측정이 가능하나 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 의 경우에는 Si 함량에 따라서 720°C까지 올라가므로 DSC로 측정이 어렵다. 이에 비하여 TMA는 1000°C까지 측정이 가능하다.

TMA(thermomechanical analyser)

Rigaku사 (TMA 8140) 제품을 이용하였으며 길이 10mm의 시편을 10°C/min의 속도로 가열하면서 길이변화와 변태온도를 측정하였다. 인장변형후 TMA를 이용하여 형상회복률을 측정하면 간편하고 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각될 수 있다. 그러나 이 길이변화에는 형상기억효과 뿐만 아니라 각상들의 부피 및 열팽창 계수의 차가 포함되어 있어 정확한 형상회복률의 측정이 현재로서는 어렵다. 즉 인장변형에 의해서 생긴 ϵ 마르텐사이트가 γ 로 되돌아 갈때 형상기억효과에 의한 수축과 변태에 의한 길이수축이 동시에 일어나 정확히 형상기억효과에 의한 회복량의 측정이 어렵다는 점이다. 그 하나의 예로 Ni-Ti 합금에서 중간상에 의한 형상기억효과는 그림 17과 같다. 변형이 없는 상태에서 가열시키면 a처럼 중간상은 모상으로 되돌아가 As에서 팽창하기 시작하여 Af까지 계속되는데 이는 모상이 중간상 보다 체적이 작기 때문이다. 중간상에서 $L_1 \rightarrow L_2$ 로 인장변형시킨 다음 가열하면 형상기억효과에

의해서 수축이 일어나게 되는데 실제의 수축이 c 와 같이 되어야 하나 체적 팽창으로 TMA결과로는 b 로 된다. 따라서 변형에 의한 곡선 c 는 변형후 수축곡선 b 에서 무변형에서의 길이 변화 곡선을 빼면 얻어질 수 있다. 그러나 철기 형상기억합금에서는 변형에 의해서만 마르텐사이트가 형성되므로 a 곡선을 구할 수 없어 실제의 형상기억 거동인 c 곡선을 구할 수 없다. 그러나 변태온도는 변하지 않기 때문에 변태온도는 매우 정확하게 측정이 가능하다.

제 4 장 합금원소의 영향

본 연구에서는 Mn, Cr, Si 등 합금원소의 영향을 조사하여 적절한 합금조성 선정의 기초자료로 하였으며 합금원소를 위와같이 선택한 근거는 다음과 같다.

철기형상기억합금은 γ (fcc구조) ↔ ϵ (hcp구조) 변태가 응력과 가열에 의해서 가역적으로 일어나면서 형상기억효과를 나타낸다. 따라서 형상기억성능을 높이기 위해서는 기본적으로 응력에 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태가 쉽게 일어나 전위의 개입이 없어야 한다. $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태가 쉽게 일어나기 위해서는 stacking fault energy가 낮고 T_N 온도가 낮아야 한다. 또한 전위의 개입을 막기 위해서는 matrix의 강도가 높아야 한다고 알려져 있다.

이외에도 변형전의 조직이 완전히 γ 일것과 강도를 높이기 위한 일환으로 가공열처리를 적용하기 위해서 냉간가공성이 우수한 합금개발에 염두를 두었다. 각 합금원소의 기대효과는 다음과 같다.

Mn : γ 상 안정화 원소로 응력이나 열에 의해서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태가 쉽게 일어나게 하므로 꼭 필요한 원소이다. 그러나 T_N 을 높히는 등 역효과가 있다.

Cr : ferrite 안정화 원소로 모상강화 효과가 기대된다. 특히 내식성 개선의 효과가 기대된다.

Co : Mn과 마찬가지로 γ 상 안정화 원소로 T_N 에는 영향을 주지 않는다. 일부 Mn을 치환하면 좋은 결과가 기대되며 특히

냉간가공성을 향상시킨다.

Si : 자기변태온도와 적층결합에너지를 낮추며 강도를 향상시키는 등 매우 유익한 원소로 알려져 있으며 현재 개발된 합금에 6%씩 첨가되고 있다. 그러나 냉간가공성을 크게 해친다.

본 연구에서는 위와같은 합금원소의 함량을 변화시켜 우수한 형상기억효과와 냉간가공성을 갖는 합금조성을 선정하였다.

제1절 Mn의 영향

Mn은 응력에 의해서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태가 가능하도록 하는 원소로서 이 변태에 의한 형상기억합금에서는 가장 중요한 원소이다. 그림 18은 Fe-Mn의 상태도로 Mn이 γ 를 안정시키고 냉각에 의해서 ϵ 이 생성되도록 하는 것을 알 수 있다. 27% 이상의 Mn에서는 0℃이상의 온도에서는 ϵ 이 냉각에 의해서 생성되지 않으나(응력과 열의 호환성에 의해서) 응력에 의해서 ϵ 이 형성되는 것을 가능하게 해서 형상기억효과를 발현시키는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 Mn이 형상기억효과에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fe-Mn 2원계합금과 Fe-Mn-Cr 3원계합금으로 해서 Mn의 함량을 변화시켜 조사하였다. 그림 19는 Mn과 Cr의 함량에 따른 형상기억효과를 나타낸 것으로 Mn 20% 이상에서 Mn함량이 증가하면 형상기억효과는 저하되는 것으로 나타났다. 이는 Mn이 fcc안정화 원소로 항복강도를 감소시켜 쉽게 전위가 움직이기 때문이다. 또한 Mn이 자기변태온도를 높히는 것¹⁾도 하나의 원인이 될

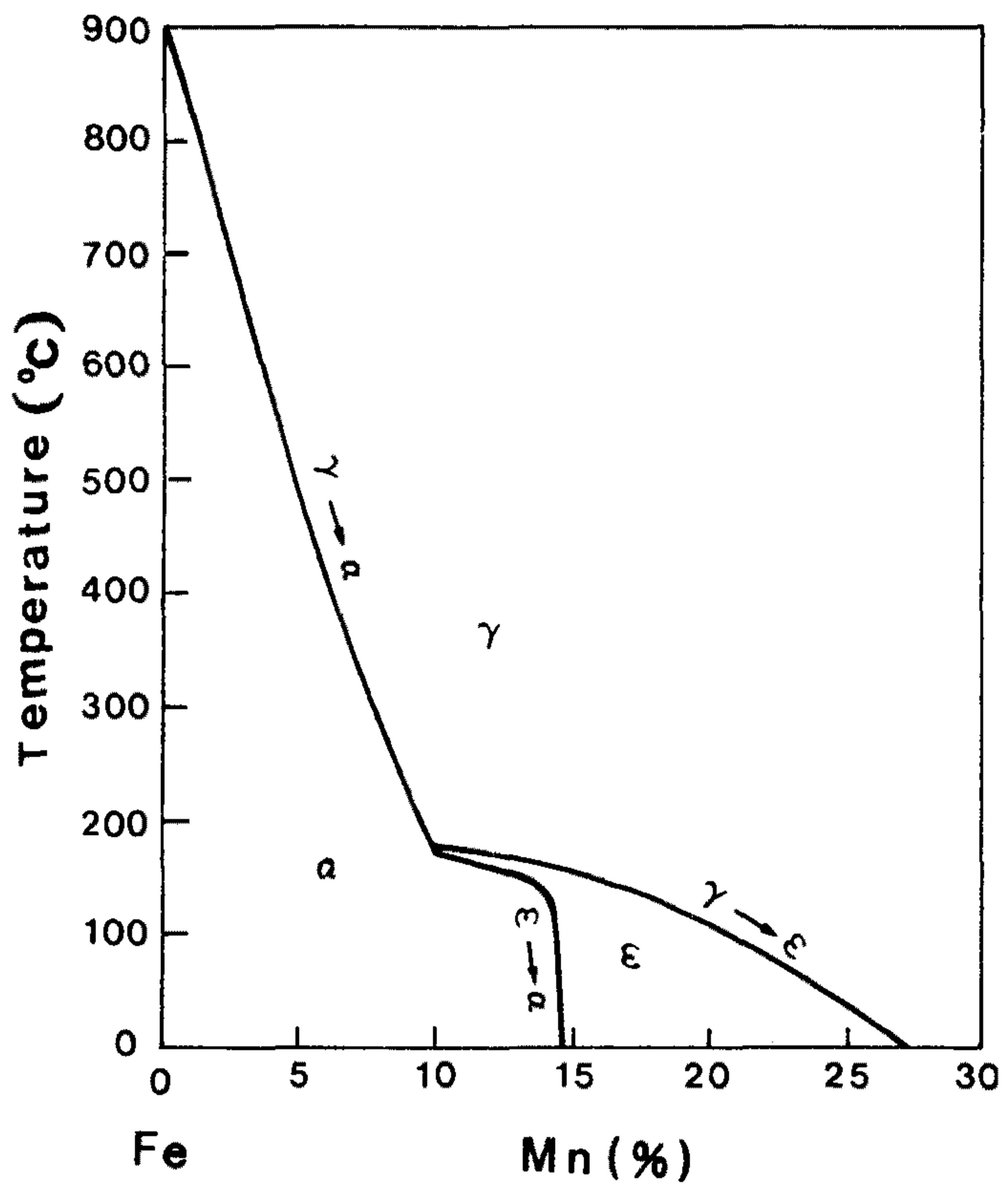


그림 18. Fe-Mn의 상태도

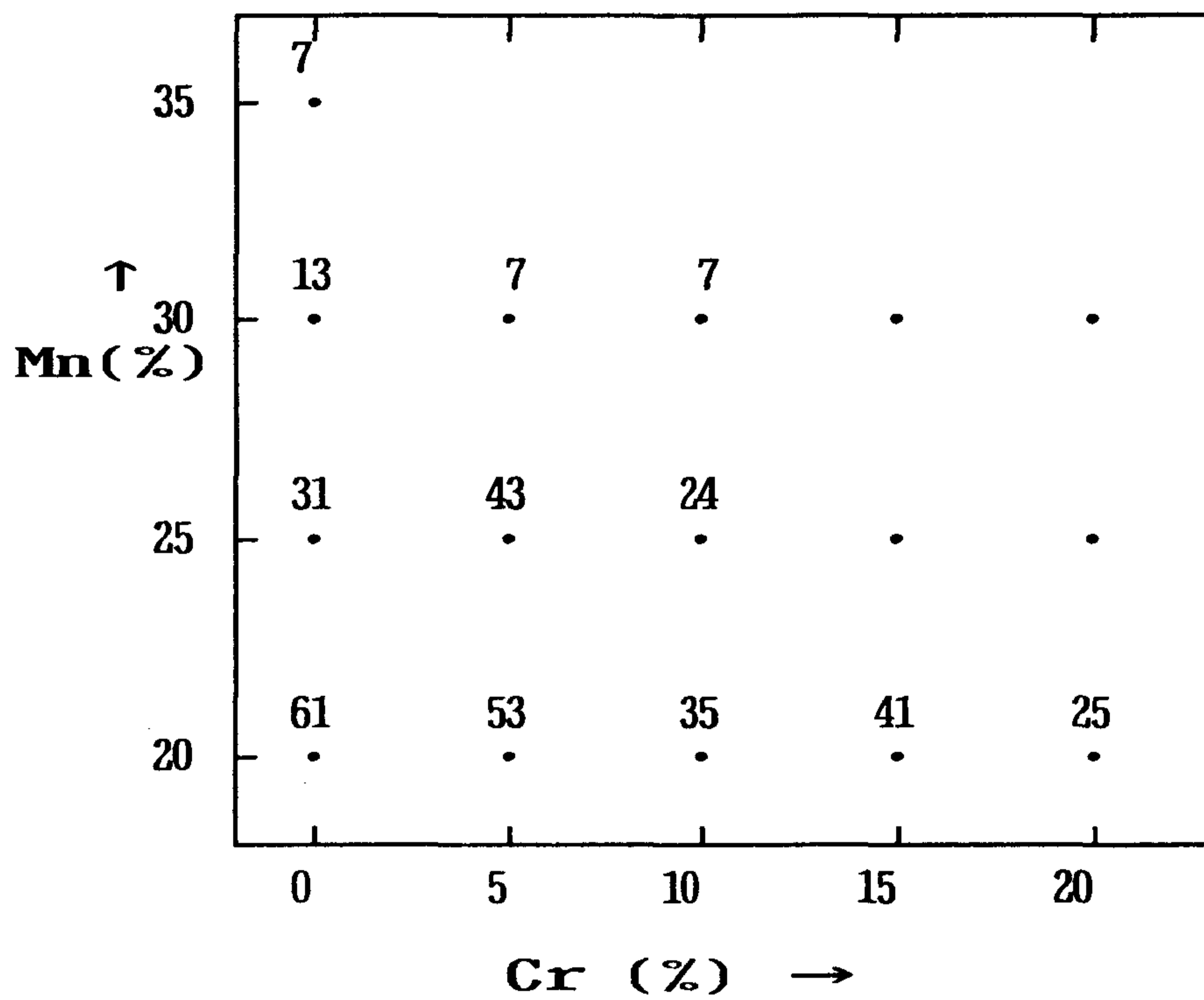


그림 19. Mn과 Cr의 함량에 따른 형상기억효과

수 있다.

Mn이 20% 이상에서는 그 함량이 증가에 따라 형상기억효과가 낮아지기 때문에 적절한 Mn량을 결정할 수 없으나 Fe-X Mn-3Si-5Cr-5Co 합금에서 Mn량을 13.5, 15, 18%로 변화시켜 형상기억효과를 조사한 결과는 표 4와 같다.

표 4 Fe-X Mn-3Si-5Cr-5Co 합금에서 Mn량에 따른 형상기억효과

조 성				형상회복성능
Fe-	13.5	Mn	-5Cr-5Co-3Si	73%
Fe-	15	Mn	-5Cr-5Co-3Si	81%
Fe-	18	Mn	-5Cr-5Co-3Si	71%

이 표에서 보는 바와 같이 Mn량이 15% 정도가 가장 적절한 량으로 생각되는데 15% 이하에서는 형상기억효과에 악영향을 미치는 α 마르텐사이트가 쉽게 형성되기 때문이다. Mn이 15% 이상에서는 강도저하 및 자기변태온도 향상으로 형상기억효과가 저하되므로 15% 정도가 가장 적절한 함량으로 판단된다.

제 2 절 Cr의 영향

Cr은 그림 20의 Fe-Cr상태도에서 보는바와 같이 금속간 화합물을 형성하지 않고 내식성을 향상시키는 원소이므로 유익할 것

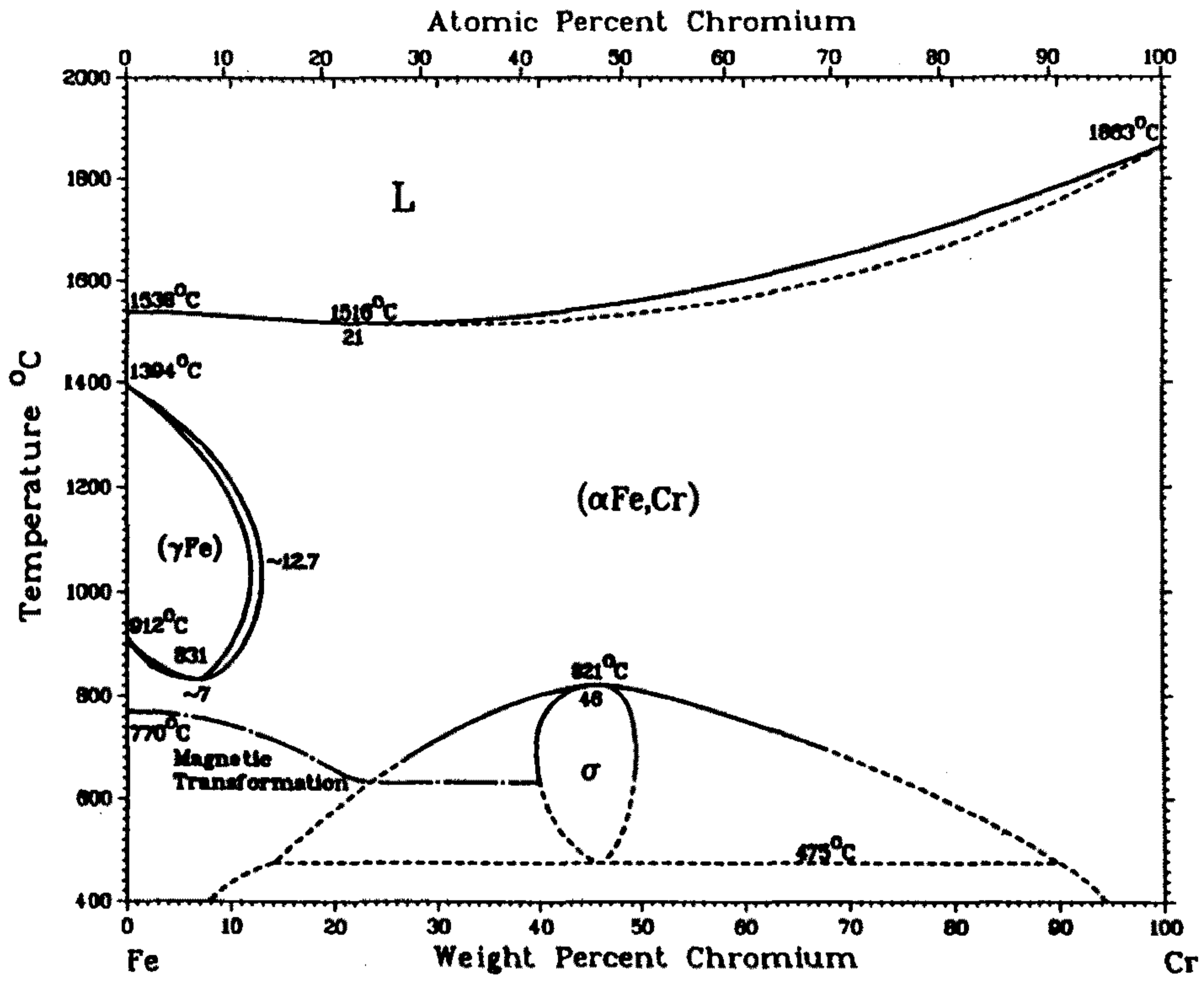


그림 20. Fe-Cr 상태도

으로 기대되어 첨가를 시도하였다. 그 결과 앞의 그림 19에서 보는 바와 같이 형상기억효과에는 약간 나쁜 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러나 그림 21에서 보는 바와같이 냉간가공성을 크게 향상시키는 유익한 원소로 나타났다. Fe-Mn에서 5%의 Cr첨가는 단면수축율을 크게 향상시키나 그 이상의 첨가는 그다지 영향이 없는 것으로 나타나 5%가 적절한 함량으로 판단된다.

한편 Cr이 내식성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 Fe-20Mn-3Si와 Fe-20Mn-3Si-5Cr합금에 대해서 potentiodynamic curve를 그려보면 그림 22와 같다. 결과적으로 5%의 Cr첨가에 의해서 E_{corr} 은 -800mV 에서 -700mV 로 상승하였으며 I_{corr} 는 30에서 10mV 로 낮아져 Cr이 내식성 향상에 기여함을 알 수 있다.

제3절 Co의 영향

형상기억효과에 나쁜 영향을 미치는 Mn의 함량을 감소시키면 모상이 fcc뿐만 아니라 bcc상이 형성된다. 이는 fcc→hcp변태의 여지를 감소시켜 형상기억효과를 저하시킨다. Co는 fcc 촉진 원소이므로 일부 Mn의 치환원소로 첨가하면 좋은 결과가 기대된다.

적절한 Co의 함량을 결정하기 위해서 Fe-15Mn-3Si-5Cr-X Co 조성으로 하고 Co를 0~2%로 변화시키면서 형상기억효과를 관찰하였다. 그림 23은 위의 합금을 60% 냉간압연한 다음 630°C 에서 1시간 열처리시킨 후 측정된 형상기억성능이다. 이 그림을 보면 Co가 5% 이상이 첨가되면 기억성능이 크게 증가되나 그 이상의

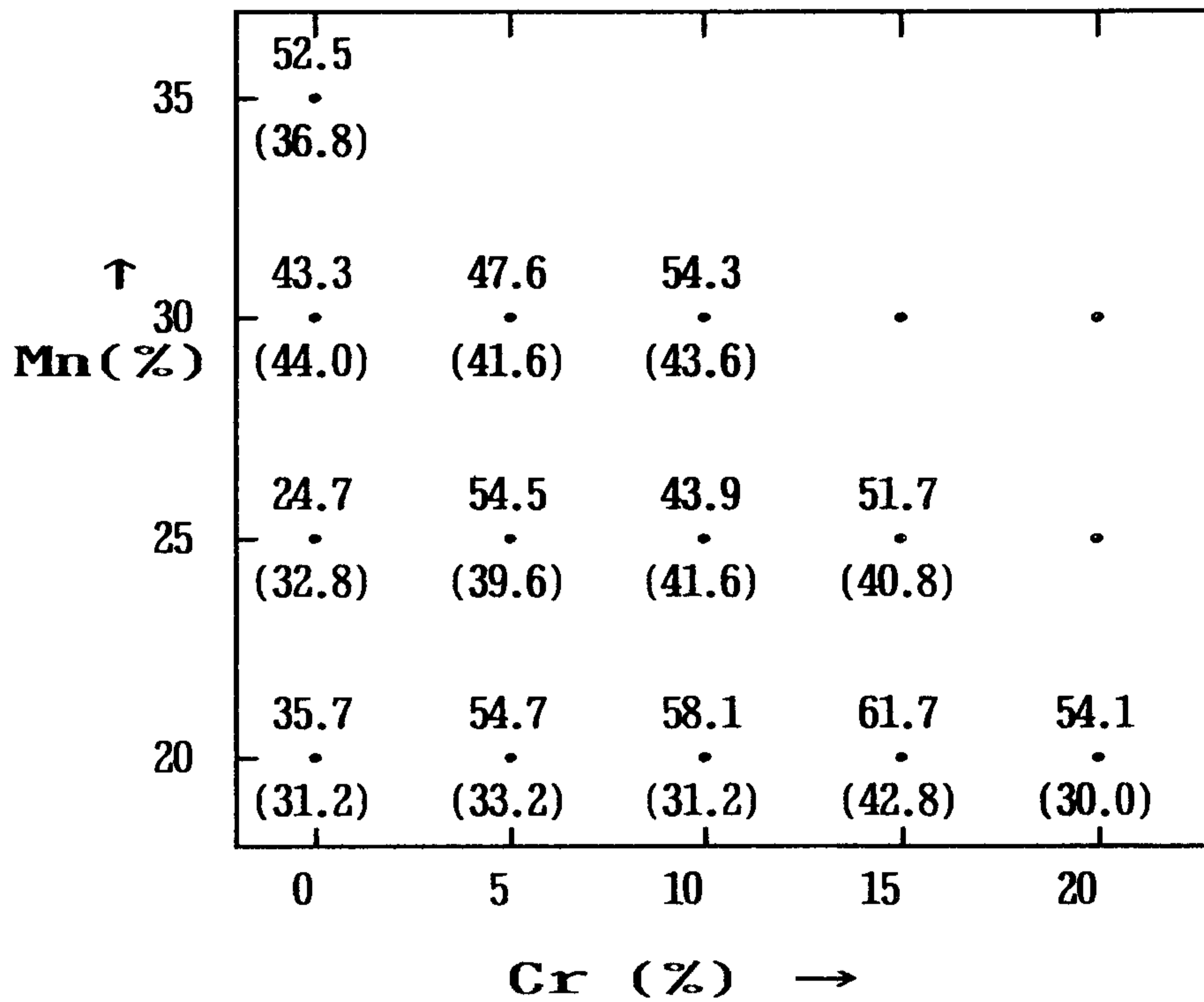


그림 21. Mn과 Cr함량에 따른 단면수축율(괄호안의 숫자는 신율임)

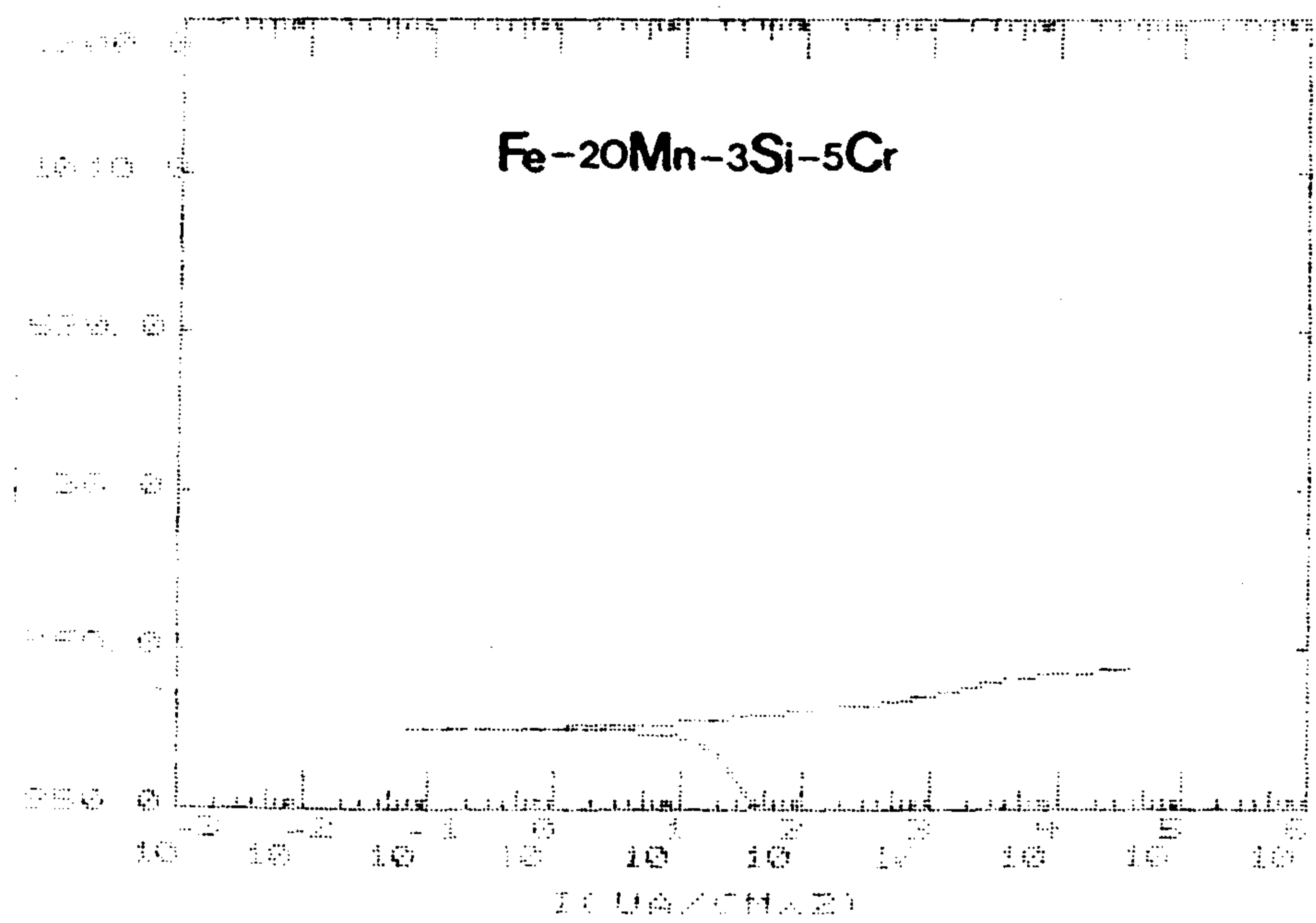
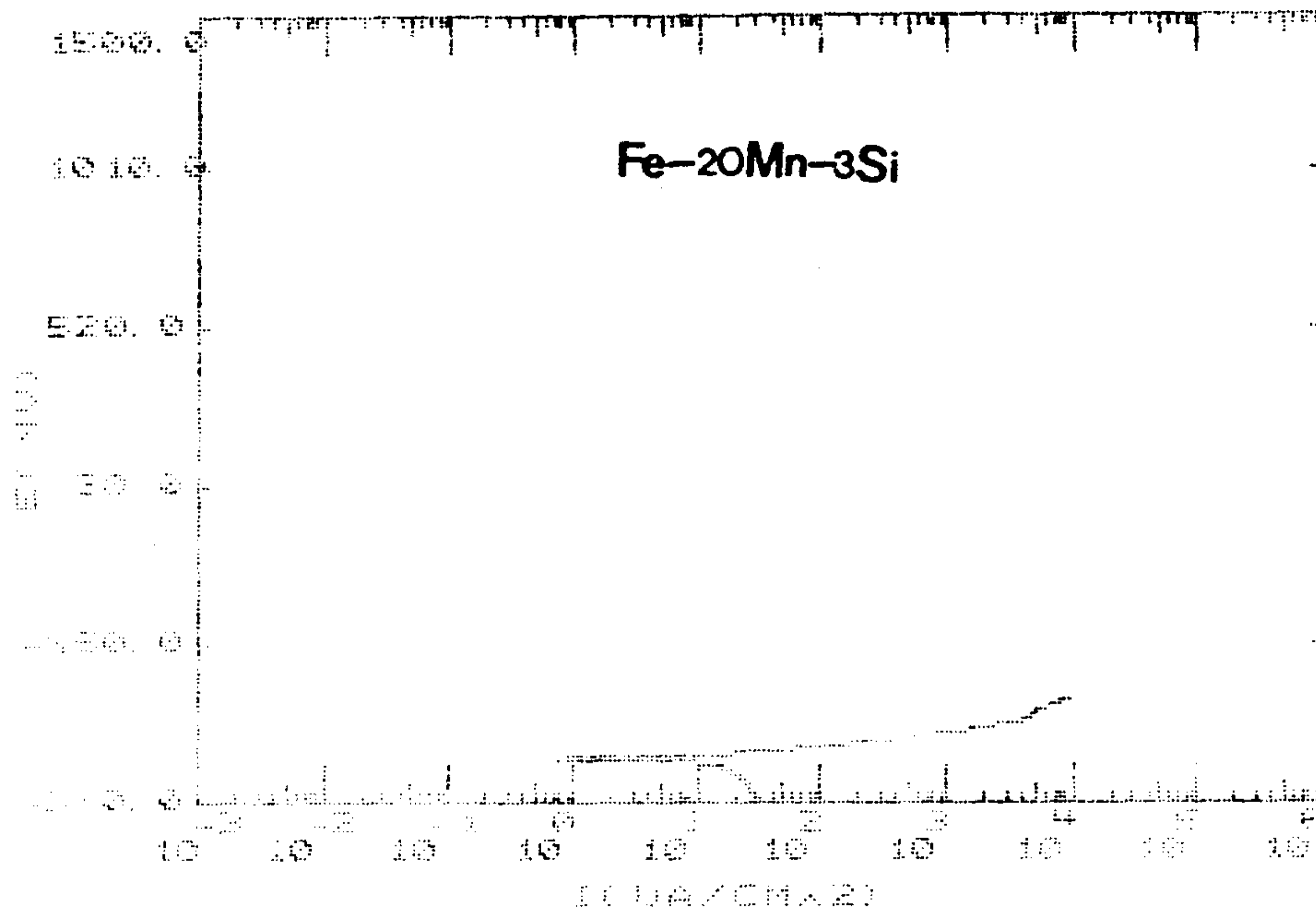


그림 22. Fe-20Mn-3Si와 Fe-20Mn-3Si-5Cr합금에 대한 potentiodynamic curve

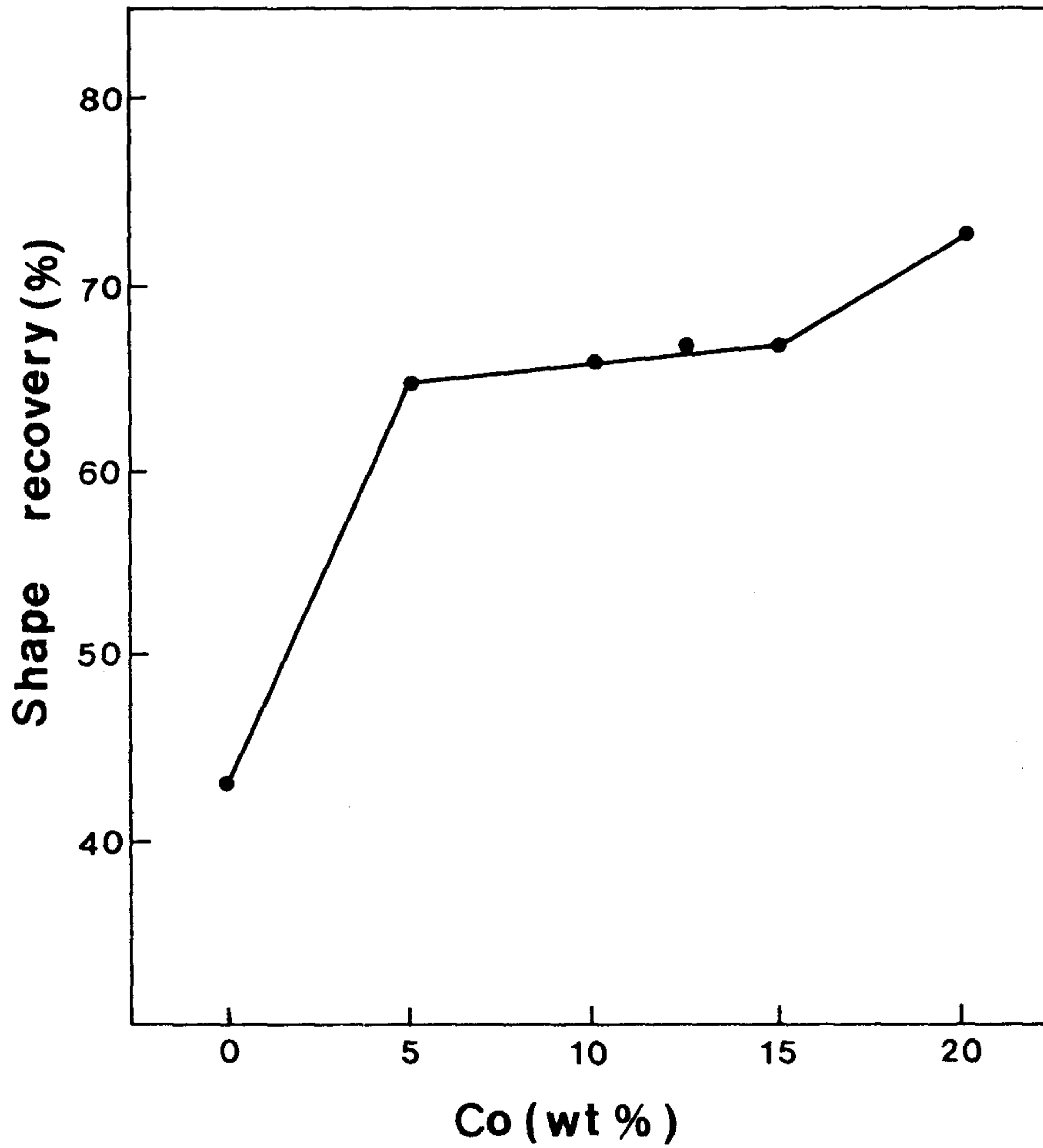


그림 23. Fe-15Mn-3Si-5Cr-X Co의 합금에서 Co함량에 따른
형상기억효과

함량에 따라서는 그다지 증가하지 않고 있다. 이는 Co가 첨가되지 않은 상태에서는 fcc이외에 bcc가 혼재되어 있어 형상기억효과가 나쁘지 때문이다. Co가 5% 이상 첨가되면 bcc가 없는 완전한 fcc조직이 되어 그 이상에서는 개선효과가 없다. Co는 단가가 매우 높기 때문에 (22,000원/kg) 5% 정도가 적정량이라고 생각된다.

제 4 절 Si의 영향

Si는 이미 형상기억효과에 매우 유익한 원소로 알려져 있는데 이는 Si이 강도상승, 자기변태온도 저하, stacking fault energy 저하의 역할을 하기 때문이다. Si의 영향을 조사하기 위해서 Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co의 조성으로 Si를 3, 4, 5, 6%로 변화시켜 인장곡선 거동과 자기변태온도를 측정하였다.

그림 24는 열간압연 상태에서 각 합금의 응력-변형을 곡선을 나타낸 것이다. Si의 함량이 증가함에 따라서 모상강화에 의하여 항복강도는 증가하고 있다. 또한 Si의 함량이 증가될 수록 항복점 이후의 plateau region(응력/변형율의 기울기가 영이 되는 부분으로 변형이 상변태에 의해서 일어남)이 넓어지는데 이는 6Si에 의해서 적층결합 에너지가 낮아지기^{1,17)} 때문일 것으로 생각된다.

그림 25는 열간압연 상태에서 측정된 온도에 따른 자화도 (magnetic susceptibility) 곡선으로 자기변태온도를 측정하기 위한 것이다. Si함량의 증가와 함께 자기변태온도가 낮아지고 있음을 보여주고 있으며 특히 Si이 6%에서는 액체질소 이상의 온도에서 온도

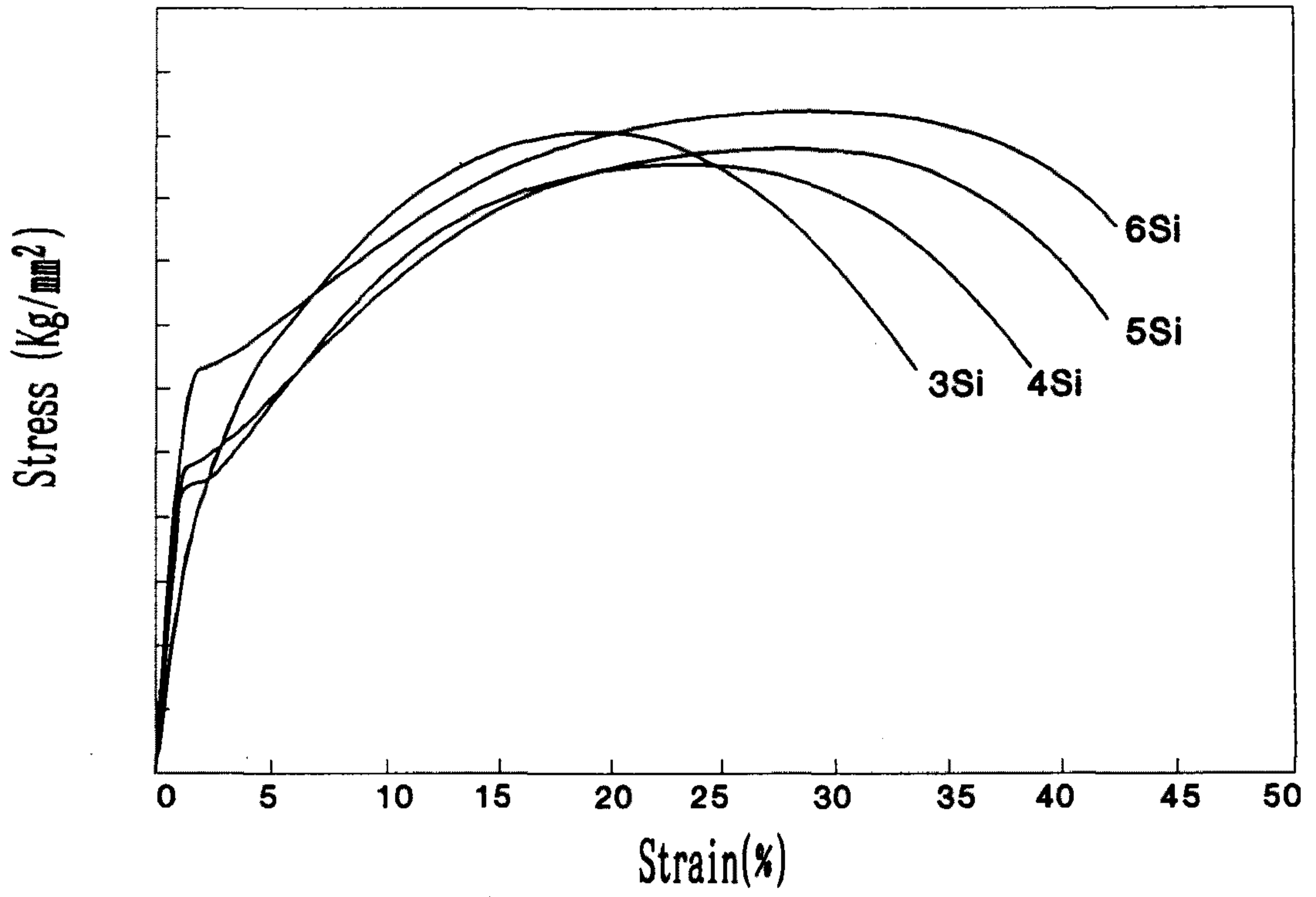


그림 24. Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co의 합금에서 Si함량에 따른 인장곡선

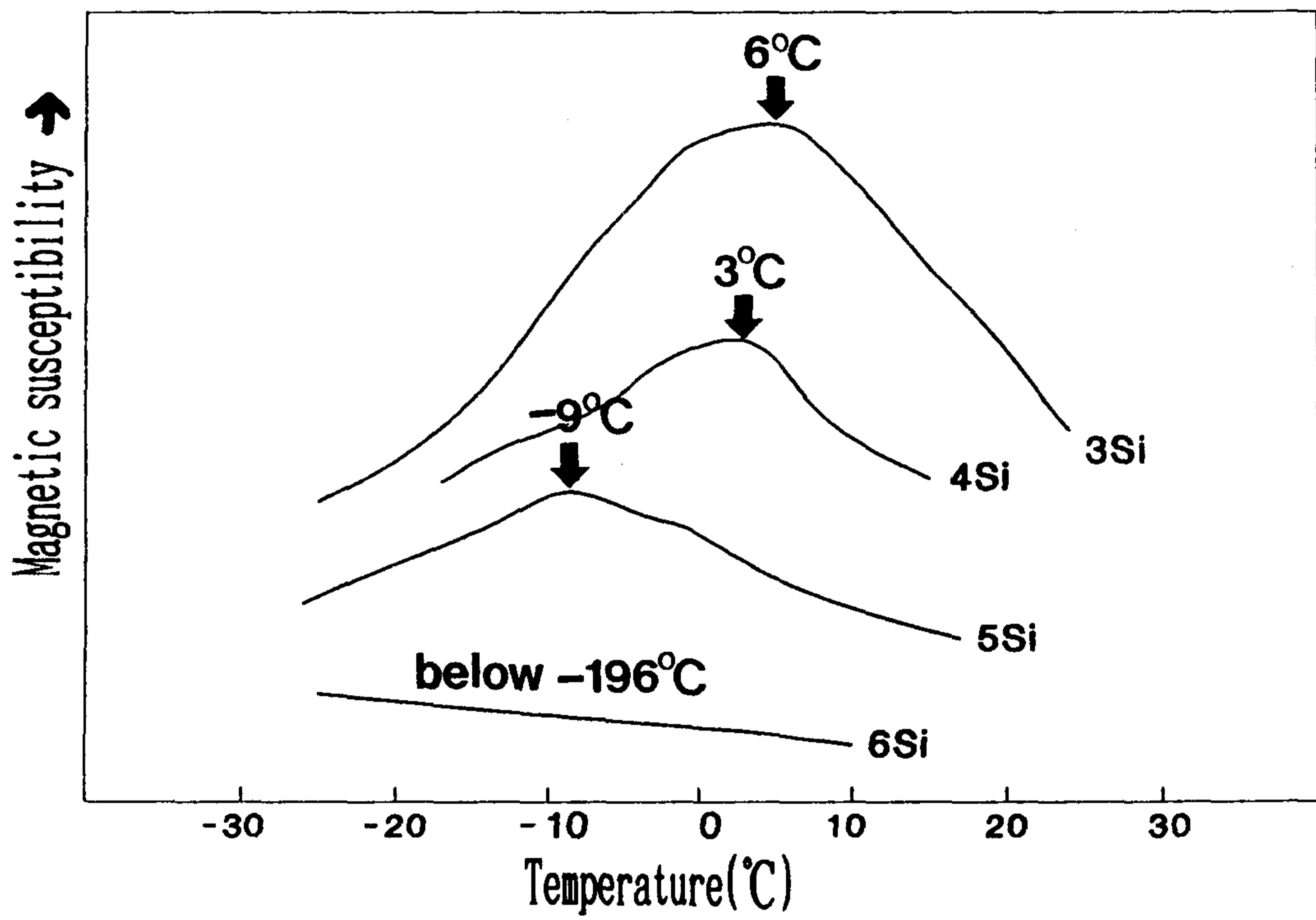


그림 25. Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co의 합금에서 자화도 vs 온도

상승과 함께 자화율이 작아지므로 상자성체가 되어 자기변태온도가 액체질소 온도 이하로 판단된다. 이는 Si이 자기변태온도를 낮춘다는 Matsuda 등^{1,17)}의 결과와 일치하고 있다.

Si이 이처럼 형상기억효과에 유익한 원소로 알려져 일본강관이나 신일본 제철에서 개발된 합금에는 6%의 Si이 함유되어 있다. (본 연구에서 Si을 7% 첨가해 본 결과 4%의 인장변형에도 파괴될 정도로 취약한 것으로 봐서 6%정도가 첨가할 수 있는 최대량으로 판단된다.) 그러나 Si은 가공성을 크게 해치는 것으로 알려져 있다. 그림 26은 Fe-15Mn-XSi-5Cr-5Co의 조성으로 Si를 3, 4, 5, 6%로 변화시켜서 구한 단면수축율이다. (단면수축율은 냉간압연시 crack이 막 나타나기 시작할때의 두께로 계산했다.) 그결과 Si가 4%까지는 냉간가공성이 75% 이상으로 아주 우수하였으며 5% 이상에서는 40% 정도로 감소하였다. Si함량이 다른 각 합금을 냉간가공이 가능한 최대량으로 가공한 다음 최적의 열처리 조건을 선정해 열처리 했을 때 형상기억효과는 표 5와 같다.

표 5 Si함량에 따른 형상기억효과

합 금 조 성	냉간가공량	최적열처리조건	형상회복율(%)
Fe-15Mn-3Si-5Cr-5Co	75	630°C × 1hr	81
Fe-15Mn-4Si-5Cr-5Co	72	650°C × 1hr	82
Fe-15Mn-5Si-5Cr-5Co	43	700°C × 1hr	82
Fe-15Mn-6Si-5Cr-5Co	42	730°C × 1hr	83

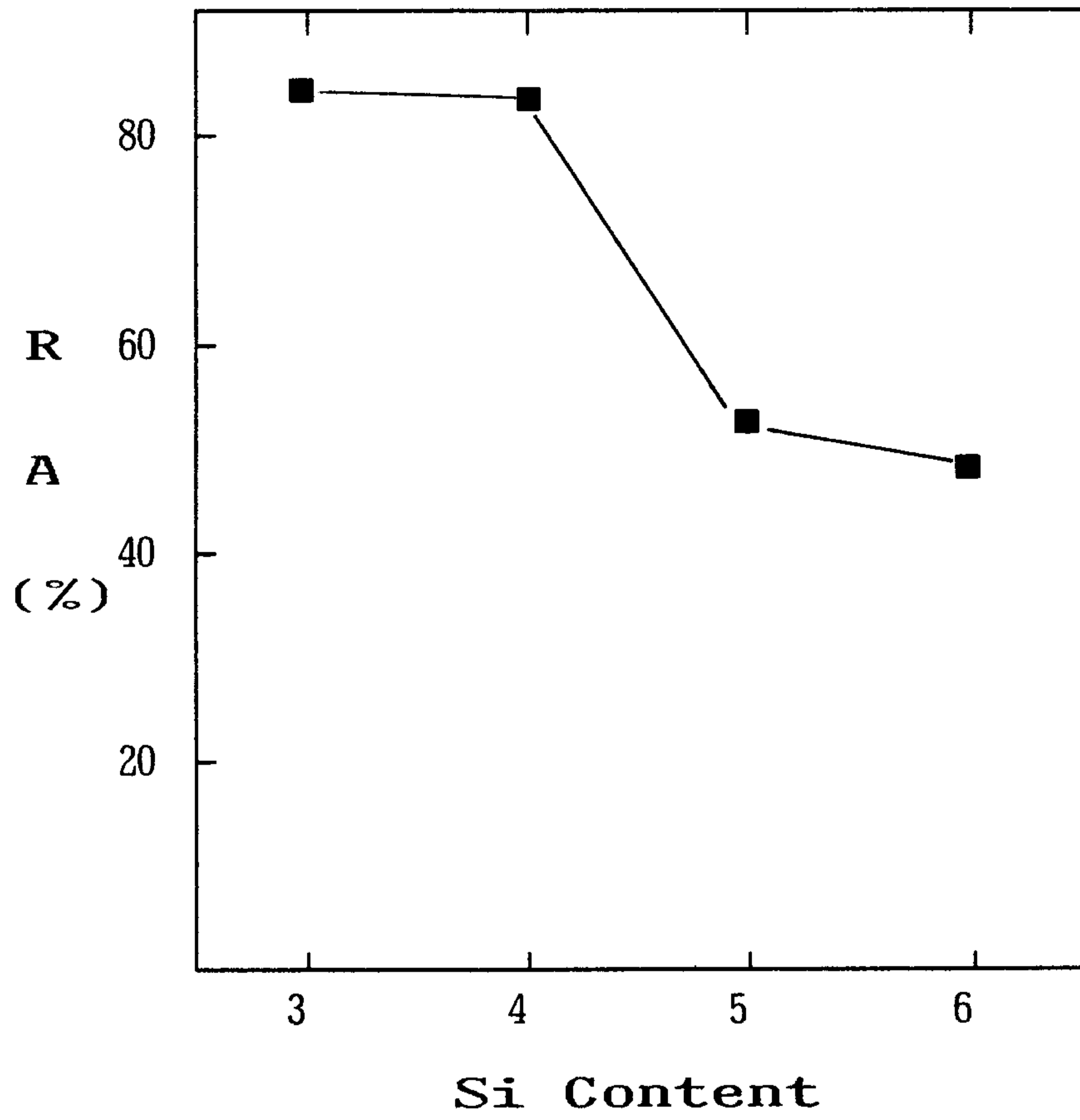


그림 26. Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co의 합금에서 Si 함량에 따른 냉간가공성

이 표를 보면 Si의 함량이 증가함에 따라 형상기억성능은 그다지 차이가 나지 않는데 이는 두가지의 이유에 의해서 냉각가공효과가 줄어들기 때문이다. 첫째는 냉간가공량이 작다는 것으로 75% 가공은 신율이 300%인데, 42%가공은 72%의 신율로 냉간가공량이 크게 줄어드는데 있다. 둘째는 Si함량이 높으면 열처리 온도가 높아져야 한다는 것이다. 다음 절에서 설명하는 바와 같이 이 합금계는 냉간압연에 의해서 $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \epsilon(\text{hcp}) \rightarrow \alpha(\text{bcc})$ 로 변태하게 되는데 이 α 을 적절한 열처리를 통하여 γ 로 역변태시켜야 한다. 따라서 이때 열처리 온도는 Af이상이 되어야 한다. 표 6은 Fe-15Mn-XSi-5Cr-5Co합금에서 Si함량에 따라 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 역변태 온도를 TMA를 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다.

표 6 Fe-15Mn-XSi-5Cr-5Co 합금에서 Si함량에 따른 역변태 온도(°C)

	As($\alpha' \rightarrow \gamma$)	Af($\alpha' \rightarrow \gamma$)
3 Si	490	625
4 Si	518	652
5 Si	558	705
6 Si	573	720

이 표에서 보는 바와같이 Si함량이 증가하면 역변태 온도가 크게 상승하는 것으로 나타났는데 이는 Si가 bcc구조를 안정화 시

키기 때문이라고 생각된다. 따라서 열처리 온도가 높아져 냉간가공 효과를 감소시키게 된다.

결국 Si함량이 증가하면 냉간가공성이 나빠지고 열처리 온도가 높아야만 하기 때문에 가공열처리 효과가 약해져 형상기억효과는 큰 영향을 주지 못한다. 또한 4% 이상의 함량의 Si는 이미 특허의 청구범위에 있으므로 본연구에서는 Si를 3%로 하였다.

이상과 같이 합금원소 Mn, Cr, Co, Si이 형상기억효과와 냉간가공성에 미치는 영향을 조사한 결과 Fe-15Mn-3Si-5Cr-5Co 조성이 가장 적절하였다.

제5장 열처리의 영향

철기합금에서 형상기억성능을 높이기 위해서는 자기변태온도가 낮고 적층결합 에너지가 낮으며 강도가 높아야 한 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 이를 위해서는 Si이 유효한 것으로 밝혀졌고 이밖의 합금 원소의 영향에 대한 많은 연구가 시도되어 Fe-30Mn-6Si¹¹⁾와 Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si합금¹³⁾ 등이 개발되었다. 이외에도 현재까지 개발된 철기형상 기억합금은 Si함량이 6%정도로 높아 냉간가공이 불가능하여 열간가공상태에서 사용되기 때문에 가공열처리 등의 공정의 영향이 없다. 그러므로 가공열처리에 따른 미세조직변화와 형상기억성능 등에 대한 연구사례는 아직 보고된 바 없다.

이에 반하여 본 연구에서 개발된 Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si합금은 단면수축율이 75%로 냉간가공성이 우수하며 냉간가공후 열처리조건에 따라서 미세조직과 형상기억성능 등이 크게 달라지게 된다. 본 연구에서는 냉간가공 후 열처리조건에 따른 내부조직과 변태거동을 밝혀내었으며, 이를 형상기억성능과 관련시켜 설명하여 내부조직의 조절에 의해서 형상기억성능을 증진시킬 수 있는 가능성을 제시하였다.

Wayman³⁴⁾에 의하면 Ni-Ti합금의 경우 이론적으로 8%정도의 형상기억이 가능하며 철기합금($r \rightarrow \epsilon$ 변태)은 19%에 이른다고 한다. Ni-Ti합금은 변형시 별다른 장애가 없이 마르텐사이트의 계면이 움직이므로 이론치 만큼의 형상기억효과가 나타난다. 이에 반하여

철기합금의 경우에는 이론치에 훨씬 밀들고 있는데 이는 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태 이외에 또 다른 변형기구가 관련되기 때문일 것이다. 따라서 변형시 미세조직의 변화와 형상기억성능은 서로 관련이 있으며, 이를 합금제조 방법에 응용하면 좋은 결과가 기대되는데 아직 여기에 대한 연구는 거의 시도된 바가 없다.

본 연구에서는 앞의 결과로부터 형상기억효과가 좋은 열처리조건과 나쁜 열처리조건을 시편을 제작하여 5%까지 인장변형시키면서 내부조직의 변화를 관찰하였다. 또한 이 변형시의 내부조직 변화가 형상기억효과에 미치는 영향을 설명하였으며 이를 근거로 형상기억효과를 향상시킬 수 있는 조건을 제시하였다.

제1절 냉간가공에 의한 조직변화

Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si합금은 열간압연 후에는 대부분의 조직이 fcc구조의 γ 상으로 되어 있다. 이를 냉간가공을 하면 γ 상이 ϵ 마르텐사이트로 변태하고 이 ϵ 이 다시 α 마르텐사이트로 변태하게 된다. 이는 ϵ 마르텐사이트가 응력에 대해서 매우 불안정하기 때문인 것²¹⁾으로 알려져 있다. 그림 27은 50%와 75%로 냉간압연한 후 X-선으로 관찰한 조직으로 50% 가공시에는 ϵ 마르텐사이트가 약간 잔재해 있으나 75%에는 α 마르텐사이트만이 관찰되고 있다. 이로부터 이 합금은 응력에 의해서 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 의 경로로 변태가 일어나고 있음을 알 수 있다.

한편 이 합금은 응력에 의한 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태에 의해서 형상기억효

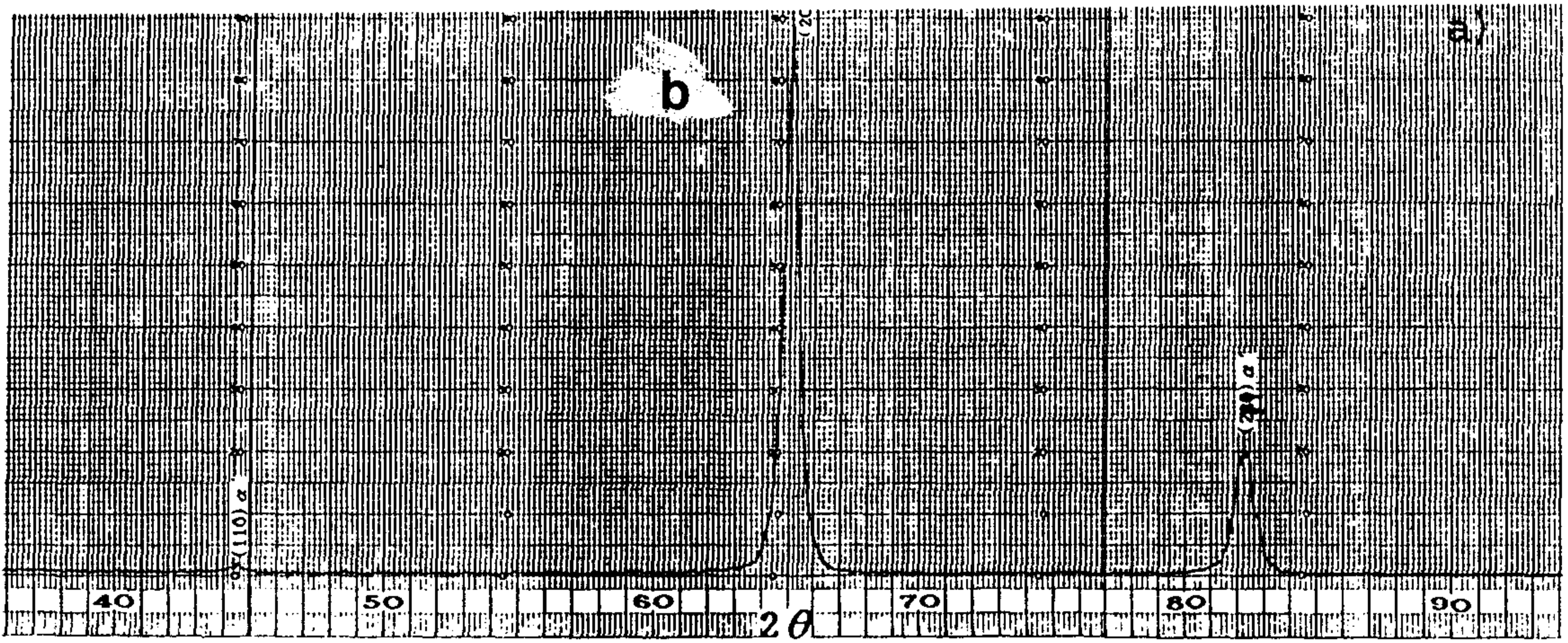
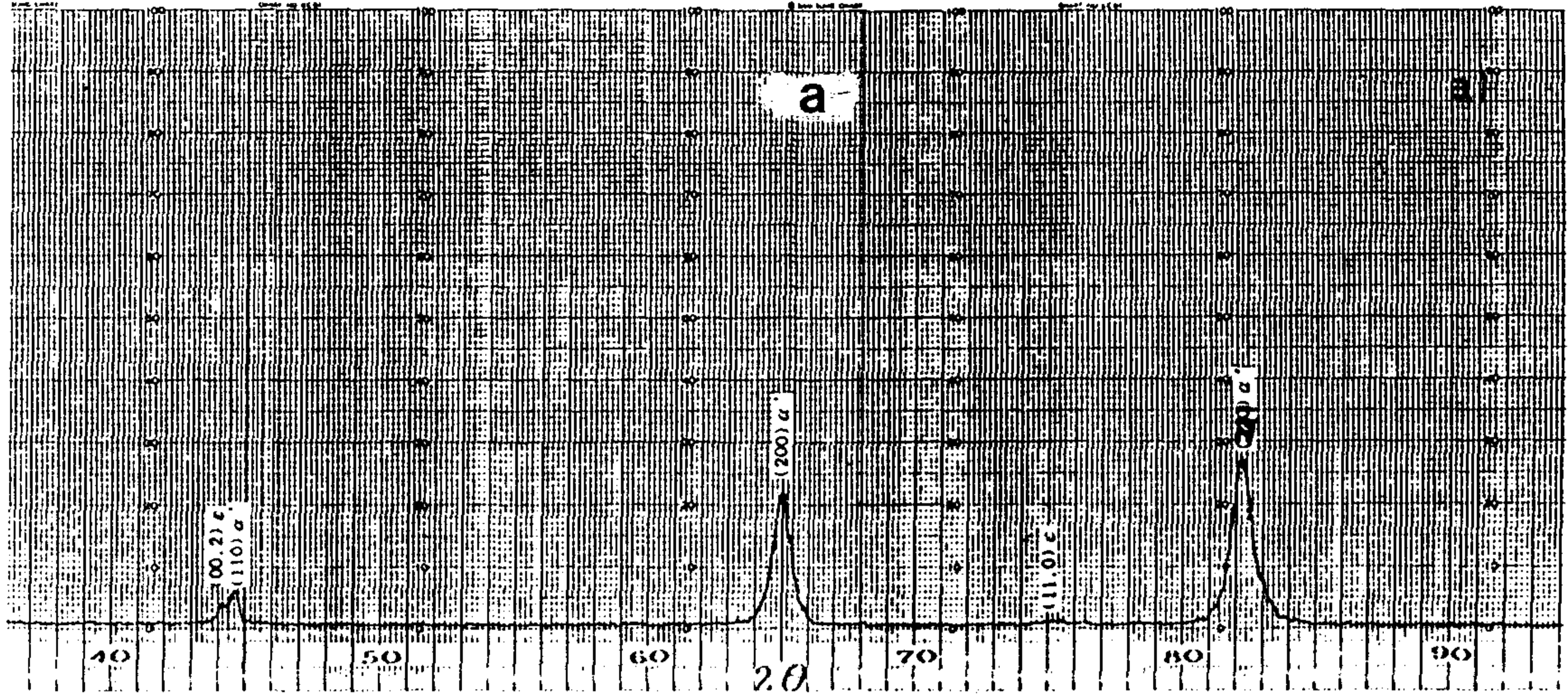


그림 27. Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si합금을 50% (a)와 75% (b)로 냉간압연한 후 X-선 회절상

과가 일어나므로 기지조직이 r 상이어야 한다. 따라서 적절한 열처리를 통하여 α 마르텐사이트를 r 상으로 역변태를 시켜야 한다. (이 열처리를 통하여 원하는 형상을 기억시킬 수 있다.) 이 역변태 온도를 측정하기 위해서 TMA(thermo-mechanical analyser)를 이용하여 가열시키면서 측정한 온도에 대한 길이변화는 그림 28과 같다. 이 그림을 보면 초기에는 α 마르텐사이트의 단순한 열팽창에 의해 길이가 늘어나다가 역변태가 일어나면서 길이가 수축하기 시작하는데 이 온도가 역변태 개시온도가 된다. 역변태시 길이의 수축이 일어나는 이유는 α 마르텐사이트는 bcc구조이고 r 상은 fcc구조이어서 α 마르텐사이트가 mole부피가 크기 때문이다. 길이가 다시 증가하는 것은 역변태가 종료되었고 r 상의 열팽창을 의미한다. (RD와 ND의 다른 거동은 제3절에서 설명한다.) 이 역변태 종료 온도는 $630-650^{\circ}\text{C}$ 정도이며 재결정 온도가 된다.

제 2 절 열처리 조건에 따른 미세조직변화 및 형상기억효과

열처리온도는 이 합금의 재결정온도인 650°C 이상으로 하였으며 재결정온도 이하에서는 재질이 취약하여 형상기억효과 측정을 위한 변형시 파단이 일어났다. 열처리조건은 $650^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$, $700^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$, $800^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{hr}$, $800^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$, $800^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$, $800^{\circ}\text{C} \times 4\text{hr}$ 및 $800^{\circ}\text{C} \times 8\text{hr}$ 으로 하였다.

그림 29는 Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si 합금을 75% 냉간압연하여

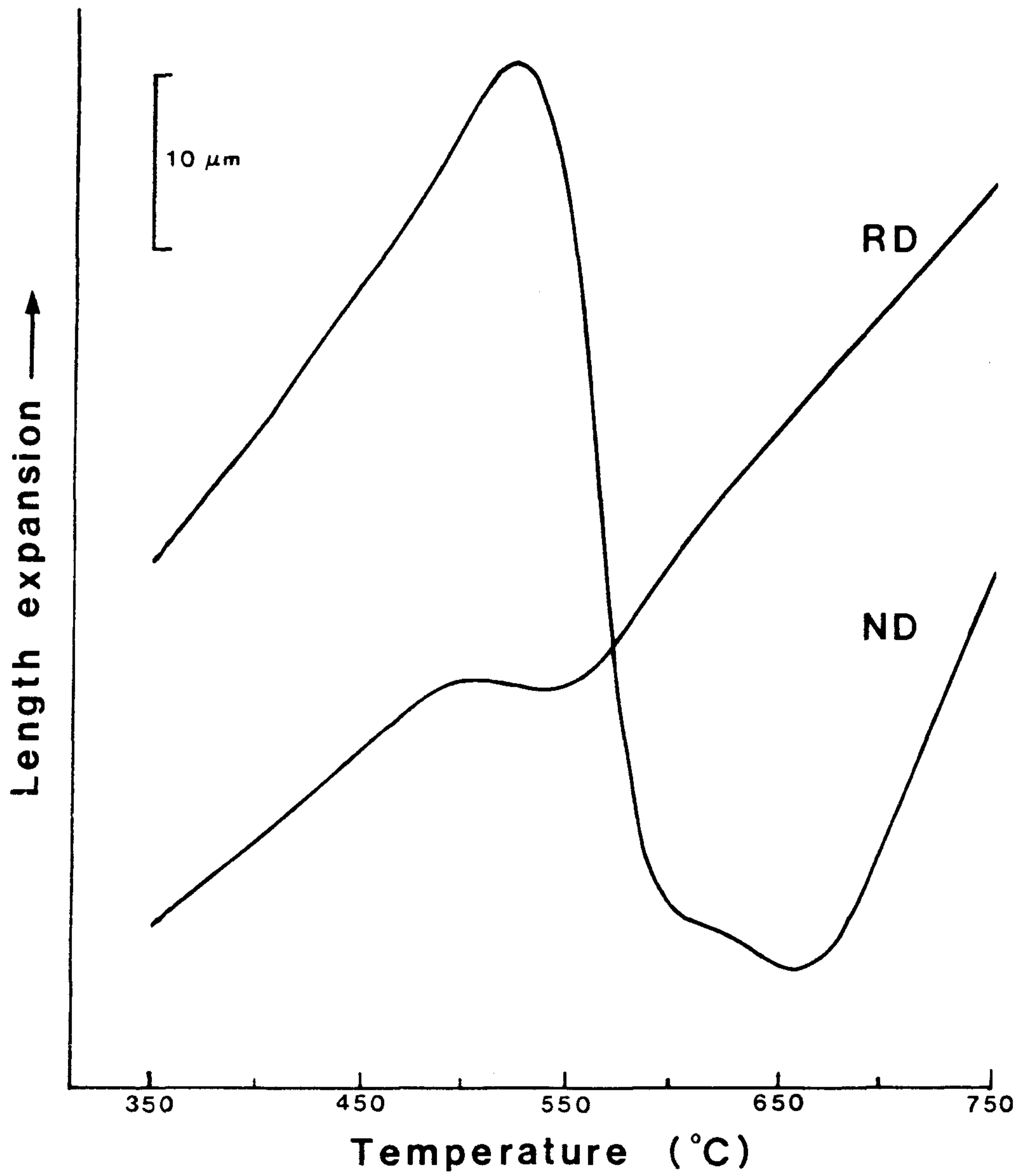


그림 28. Fe-15Mn6-5Cr-5Co-3Si합금을 75% 냉간압연 후 가열하면서 측정한 길이 변화(RD : 압연방향, ND : 두께방향)

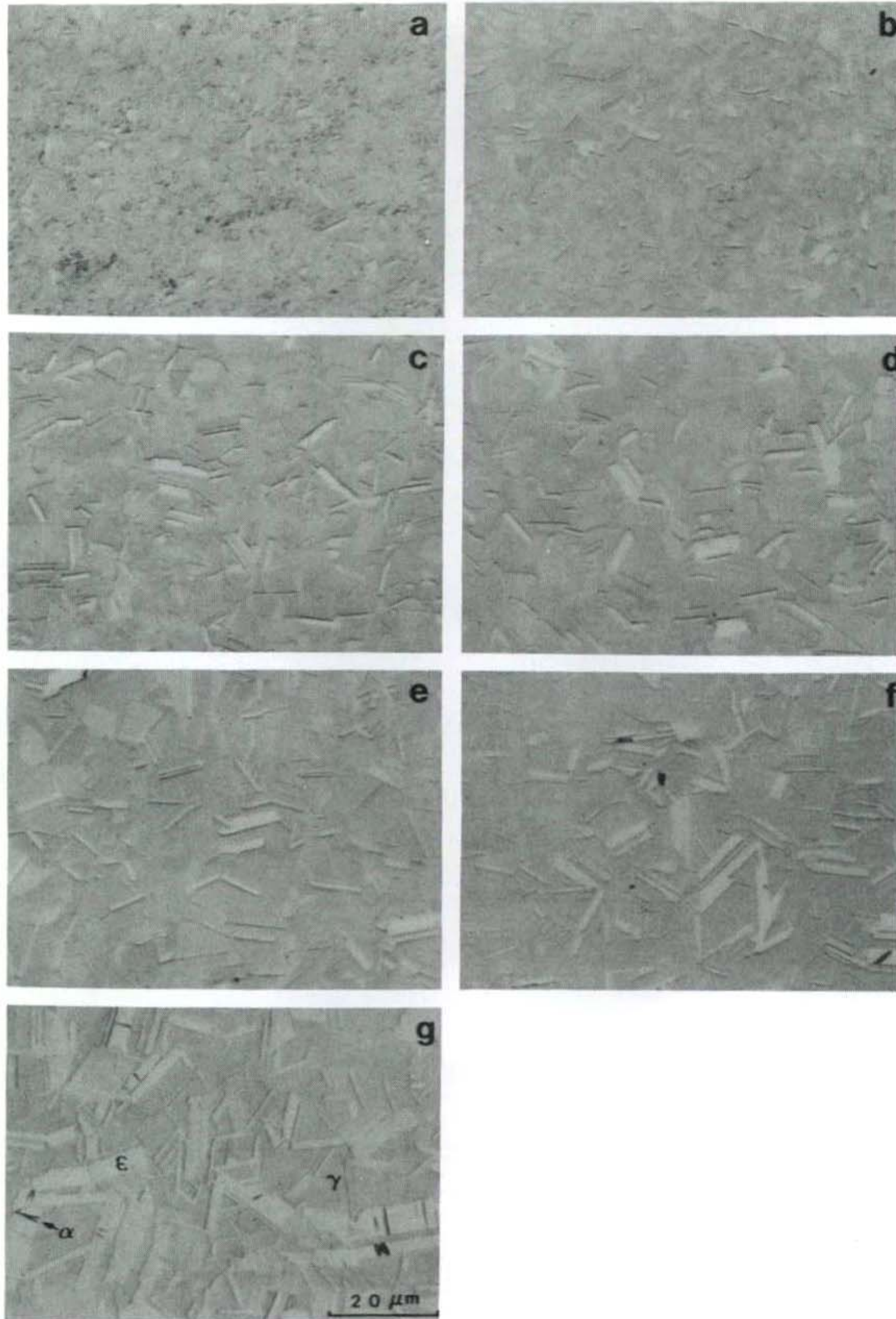
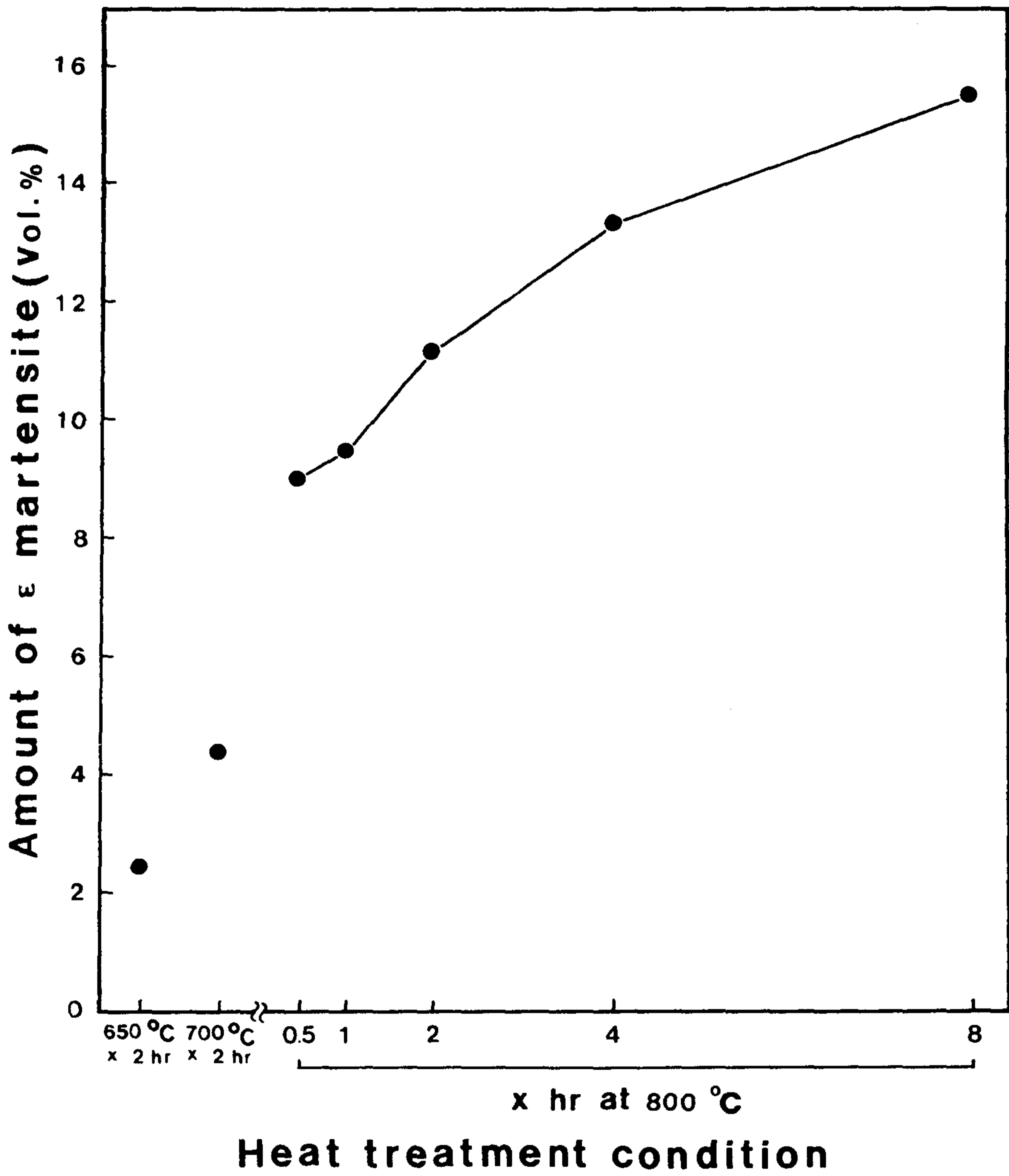


그림 29. Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si합금을 75% 냉간압연하여 각각의 조건으로 열처리한 다음 상온에서 관찰한 광학 현미경 조직 사진
 (650°C × 2hr (a), 700°C × 2hr (b), 800°C × 0.5hr (c), 800°C × 1hr (d), 800°C × 2hr (e), 800°C × 4hr (f) 및 800°C × 8hr(g))



각각의 조건으로 열처리 한 다음 상온에서 관찰한 광학현미경 조직사진이다. 또한 linear intercept법으로 구한 결정립크기는 표 7에 나타내었으며 열처리온도가 높고 시간이 길수록 결정립크기가 커지고 있음을 알 수 있다.

표 7 열처리 조건에 따른 결정입도 변화

Heat treatment condition	Grain size(μm)
650°C × 2hr	< 1.5
700°C × 2hr	2.2
800°C × 0.5hr	4.1
800°C × 1hr	4.6
800°C × 2hr	4.9
800°C × 4hr	5.6
800°C × 8hr	7.3

650°C에서 2시간 열처리한 경우 결정입크기가 1.5 μm 이하로 미세하며 약간의 ϵ -마르텐사이트가 관찰되지만 거의 fcc구조의 r 상으로만 되어 있다. 700°C에서 2시간 이상의 열처리에서는 hcp구조의 ϵ -마르텐사이트가 생성되기 시작하는데 ϵ -마르텐사이트는 열처리온도가 높고 시간이 길어 질수록 폭방향으로 많이 성장해 있고 그림 30에서 보는 바와 같이 그 양이 많아지고 있음을 보여주고 있다. 또한 800°C에서 열처리시간이 길어지면 X-선 회절시험결과 bcc구

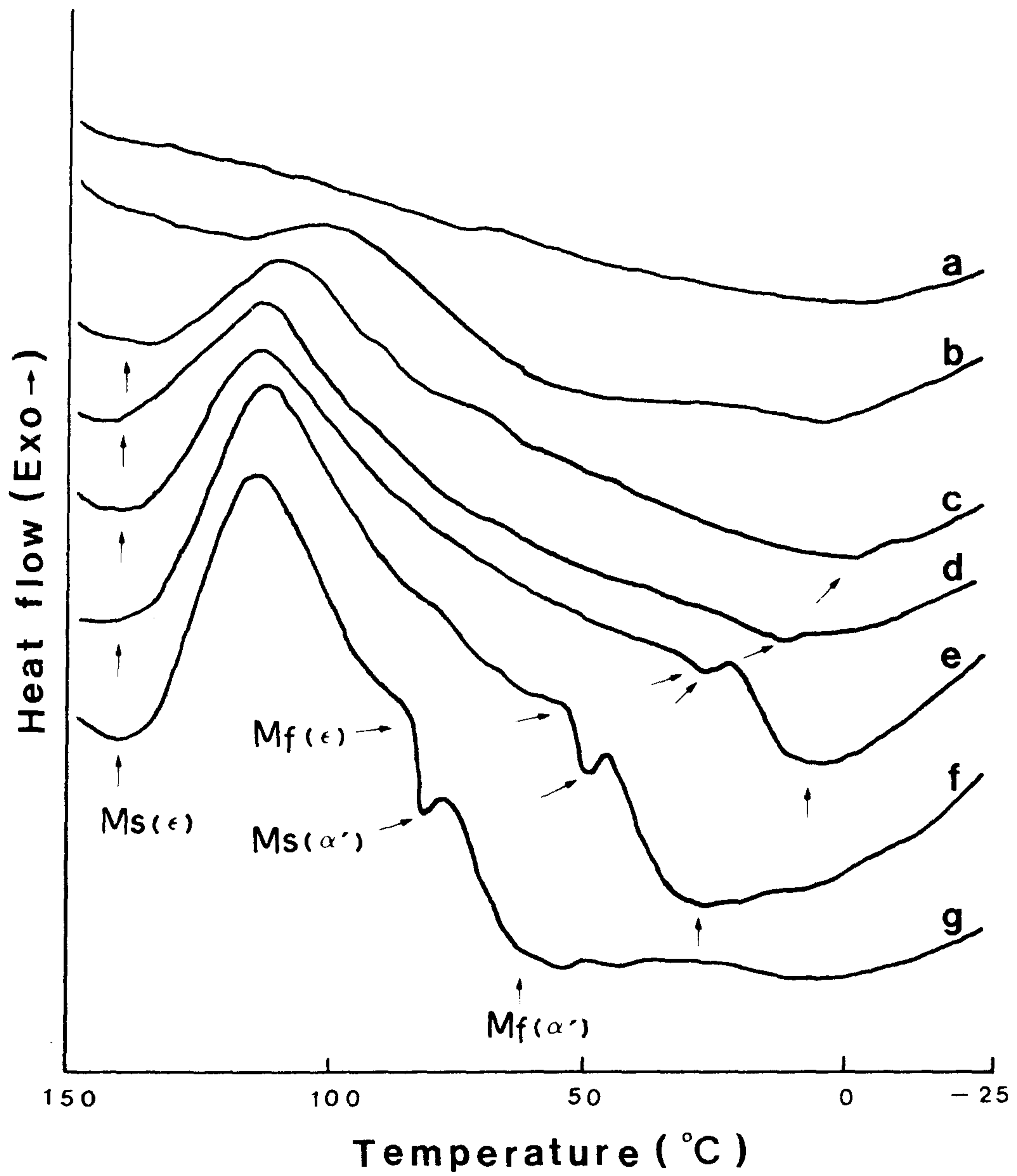


그림 30. 각 열처리 조건에 따른 ϵ 마르텐사이트의 부피분율

조로 확인된 α 마르텐사이트가 생성되는데 이러한 α 마르텐사이트는 ϵ 마르텐사이트 내에서만 존재하며 r 상 내에서는 관찰되지 않는다. 이는 Mn의 함량과 관계가 있는 것으로 Mn이 10%이하에서는 $r \rightarrow \alpha'$ 으로 직접 변태가 일어나나 그 이상의 조성에서는 반드시 $r \rightarrow \epsilon$ 변태가 먼저 일어나기 때문이다. 본 합금의 조성에서는 $r \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 으로 변태가 일어나기 때문에 r 상 내에서 α' -마르텐사이트는 관찰되지 않게 된다.

또한 열처리조건에 따른 상변태거동을 조사하기 위하여 냉각과 가열시키면서 DSC로 관찰한 결과는 그림 31과 같다. 이 곡선들을 보면 $650^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 열처리의 경우 상온까지 $r \rightarrow \epsilon$ 변태에 의한 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 앞의 그림 29(a)에서 보이는 작은 양의 ϵ 마르텐사이트는 시편준비과정에서 불가피하게 생성된 것으로 판단된다. 700°C 이상의 열처리에서는 ϵ -마르텐사이트 생성에 의한 피크가 나타나고 있는데 이 피크는 열처리온도와 시간에 따라 증가하여 생성량이 많아지고 있음을 의미한다. 또한 열처리온도 $800^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 이상에서는 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 변태가 나타나기 시작하여, 열처리시간이 길어짐에 따라서 즉 결정립이 커짐에 따라서 이 변태온도는 크게 상승하고 있고 앞의 광학현미 경조직사진에서 보는 바와 같이 α' -마르텐사이트가 관찰된다. 이와같이 결정립크기에 따라서 변태거동과 변태온도가 달라지는 이유는 결정립계가 마르텐사이트의 핵성장과 성장을 억제하기 때문이다. 따라서 결정립이 아주 미세한 $650^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 의 경우에는 $r \rightarrow \epsilon$ 변태마저도 억제되고 결정립크기의 증가와 함께 $r \rightarrow \epsilon$, $r \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 으로 변태가 일어난다. 가열시 $\epsilon \rightarrow r$ 역변태가 일어나는

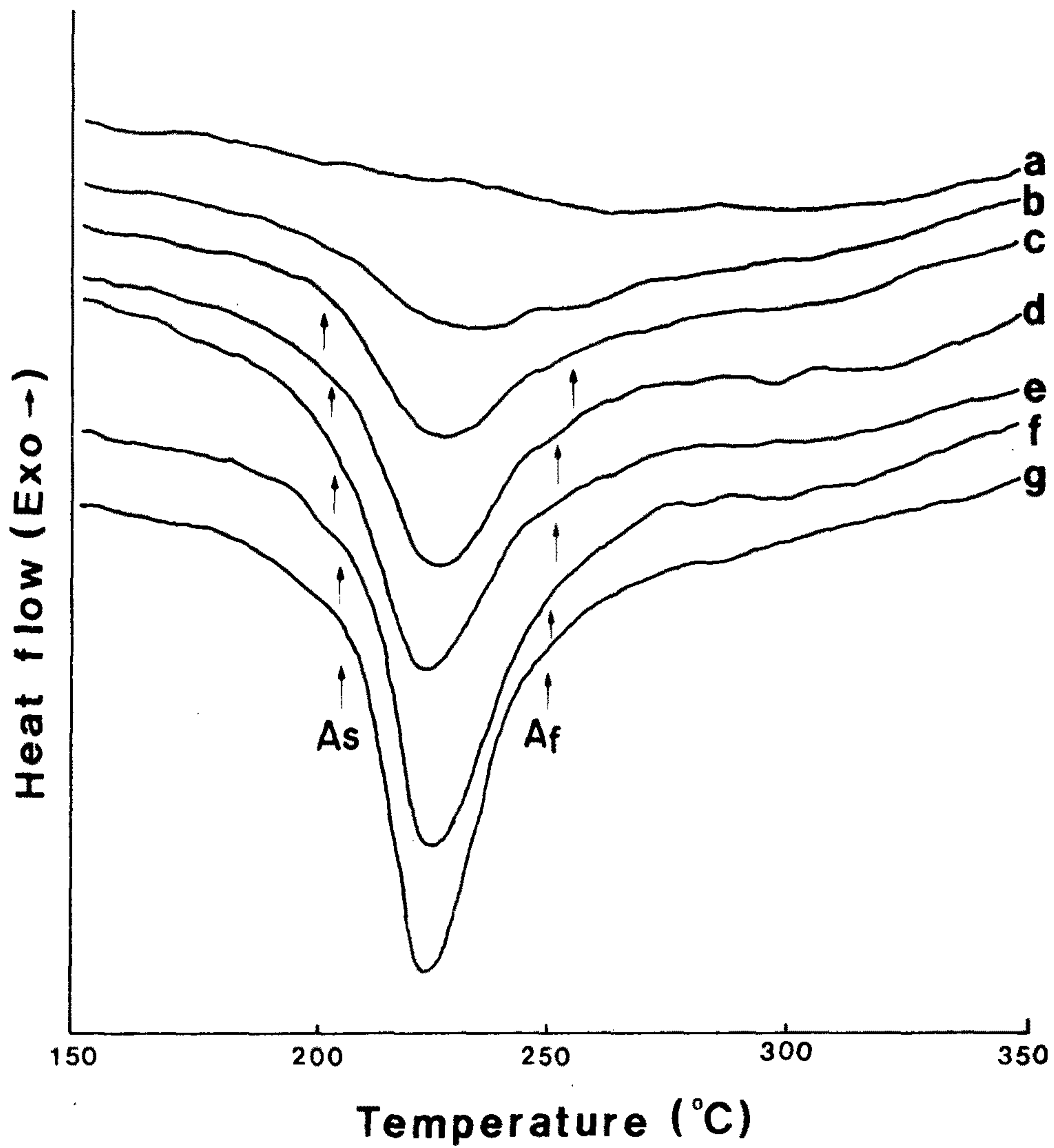


그림 31. 각 열처리 조건에 따른 DSC 냉각 (A) 및 가열 (B) 곡선
 (650°C × 2hr (a), 700°C × 2hr (b), 800°C × 0.5hr (c), 800°C ×
 1hr (d), 800°C × 2hr (e), 800°C × 4hr (f) 및 800°C × 8hr(g))

온도 역시 같은 거동을 보이고 있다.

한편 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태의 M_s 온도는 결정립크기에 따라서 거의 변화가 없으나 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태의 M_s 온도는 결정립크기의 증가에 따라 크게 상승하였다. 이러한 변태온도거동은 앞의 그림 18의 Fe-Mn 2원계 합금에서도 관찰되고 있는데, Mn이 15%근방의 합금의 경우 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태온도는 그다지 변화가 없으나 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태온도는 Mn의 함량에 따라 급격히 변하게 된다²⁰⁾. 이와같이 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태온도는 외적인 요인에 의해서 변화가 거의 없고 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태온도가 크게 변하는 이유는 다음과 같이 고찰된다.

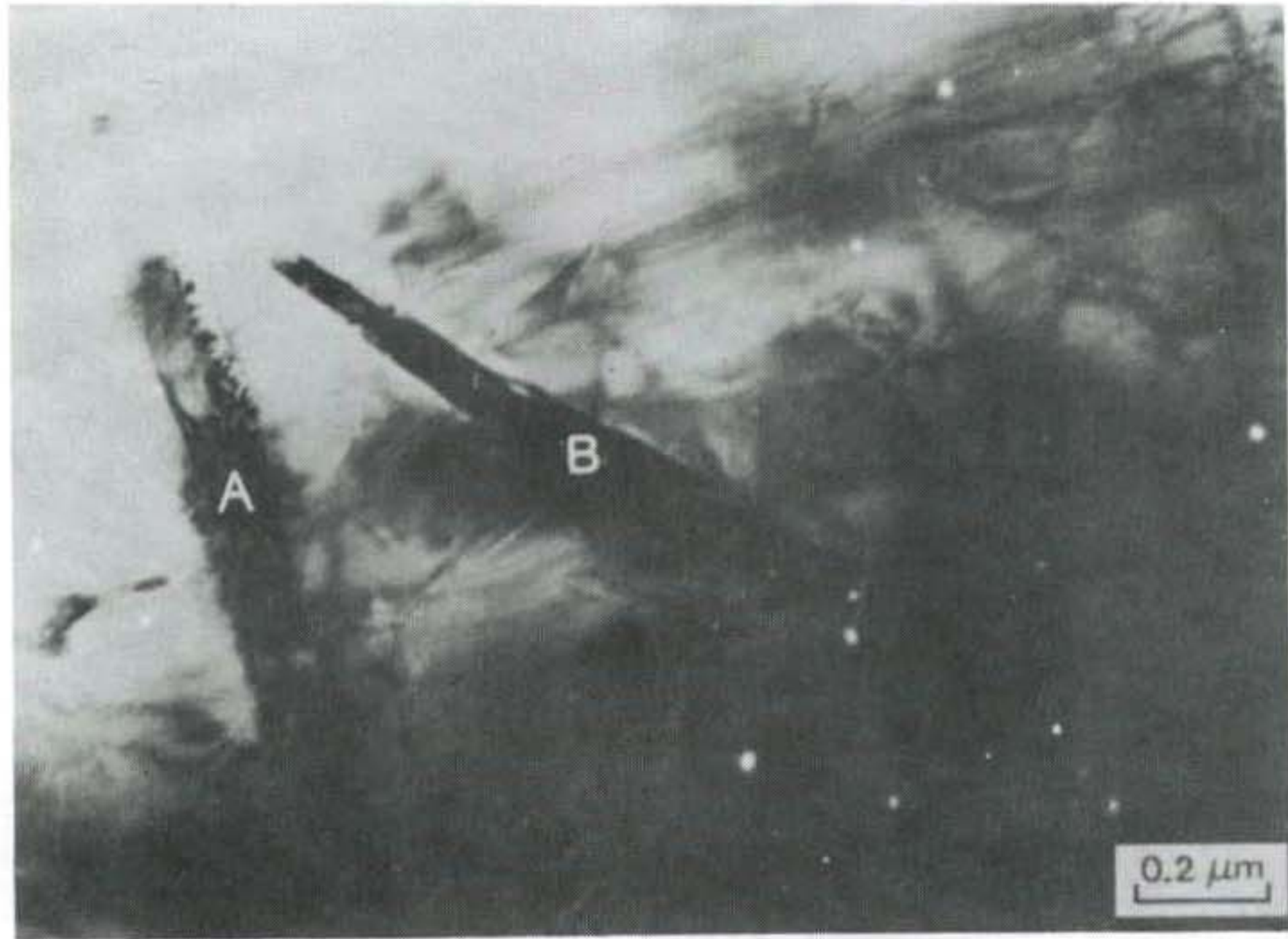
표 8은 이 합금에서 존재하는 세가지 상들의 면간거리를 X-선 회절상으로 구해서 나타낸 것이다.

표 8 각상들의 면간거리

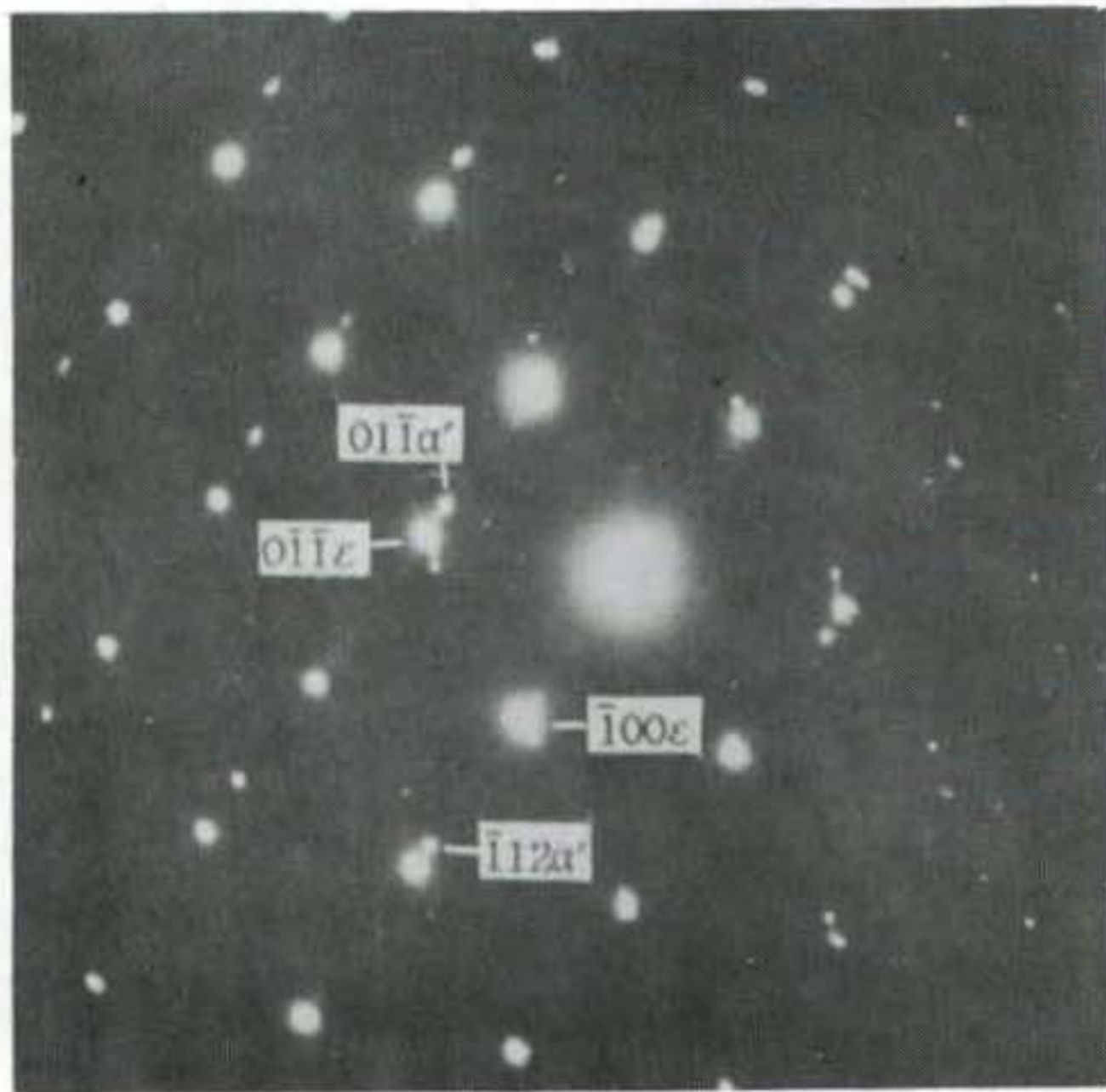
peak	2θ	$\sin^2 \theta$	d	fcc	hcp	bcc
1	40.9	0.1221	2.207		10.0	
2	43.5	0.1373	2.081	111	00.2	
3	44.5	0.1434	2.036			110
4	46.8	0.1577	1.941		10.1	
5	50.2	0.1840	1.797	200		
6	62.2	0.2668	1.492		10.2	
7	64.8	0.2871	1.439			200
8	74.6	0.3672	1.272	220		
9	74.8	0.3689	1.269		11.0	
10	82.1	0.4313	1.174			211
11	83.2	0.4408	1.161		10.3	
12	90.8	0.5070	1.083	311		
13	91.2	0.5105	1.079		11.2	

아 면간거리 값으로 부터 각변태의 부피변화를 계산하면 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태시에는 -1.29% , $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태시에는 4.12% 가 된다. $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태는 fcc \rightarrow hcp 변태로서 이처럼 체적변화가 작아서 변태가 비교적 용이하게 일어난다. 따라서 grain boundary 등이 변태를 억제하려는 작용력³⁵⁾이 작게 미치기 때문에 변태온도의 변화가 거의 없다. 이에 비하여 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태에는 체적변화가 매우 크기 때문에 변태가 일어나기 어려워 grain boundary의 작용력이 커서 변태온도에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이와 같은 변태온도거동의 예는 B2(CsCl 구조) \rightarrow 중간상(rhombohedral 구조) \rightarrow 마르텐사이트(monoclinic 구조)의 2단계로 변태하는 Ni-Ti계 합금에서도 찾아볼 수 있다^{36,37)}. 체적변화가 거의 없는 B2 \rightarrow 중간상의 변태온도는 거의 변화가 없으나 체적변화가 큰 중간상 \rightarrow 마르텐사이트 변태온도는 결정립 크기나 잔류가공 효과의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다.

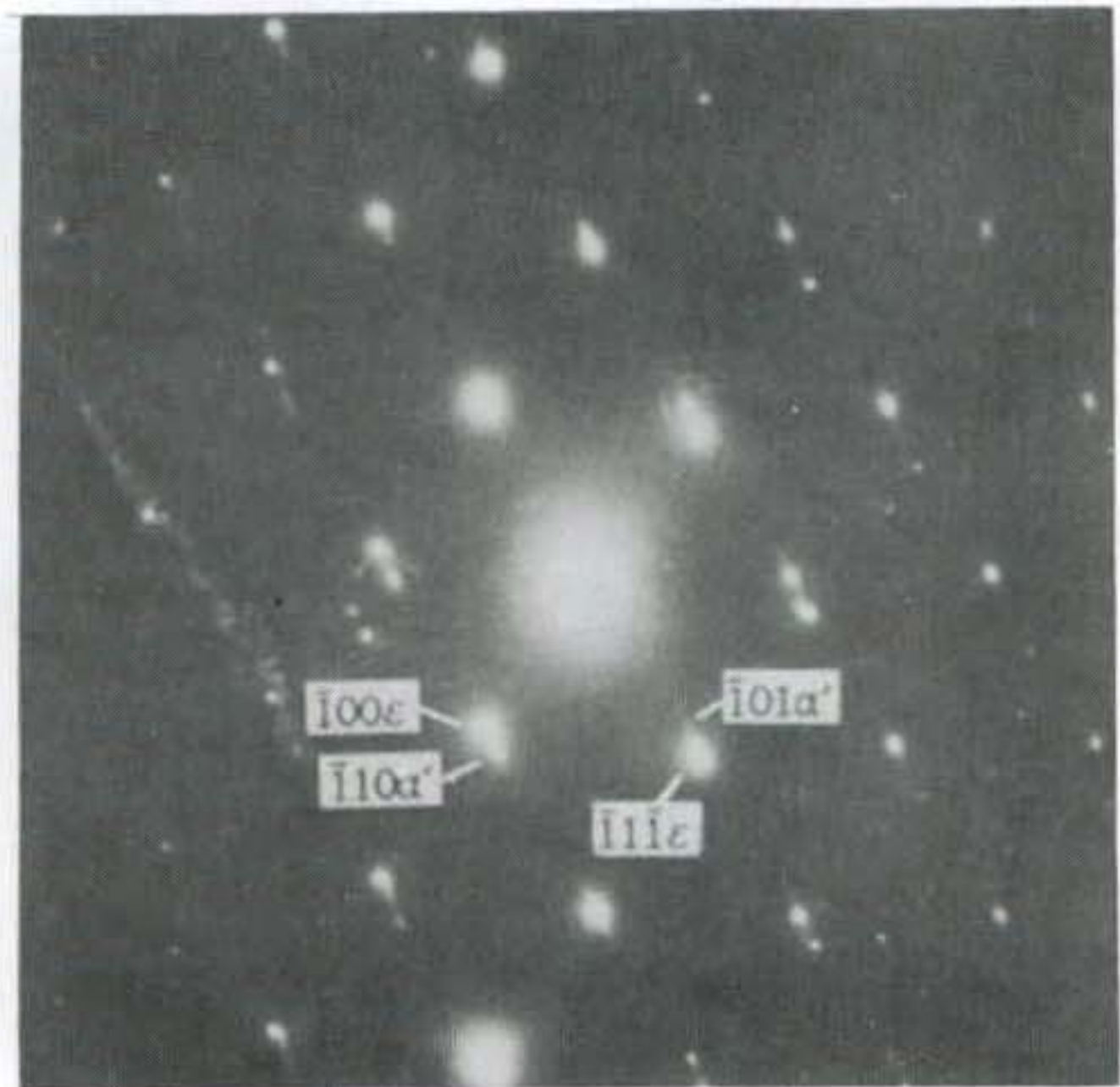
광학 현미경 조직에서 ϵ -마르텐사이트 내부에 존재하는 α' 마르텐사이트는 ϵ 마르텐사이트와 두가지의 방향관계를 갖는 것으로 나타났다. 그림 32(a)는 800°C 에서 8시간 열처리한 시편에서 얻은 투과전자 현미경 조직사진으로 hcp 구조인 ϵ -마르텐사이트의 내부에 대표적인 두 종류('A' 및 'B')의 bcc 구조를 갖는 α' -마르텐사이트를 보여주고 있다. 그림 32(b)는 'A'에서 얻은 전자 현미경 회절상으로 ϵ -과 α' -마르텐사이트의 방향관계는 $[011]_\epsilon \parallel [311]_{\alpha'}$, $(100)_\epsilon \parallel (112)_{\alpha'}$ 이 된다. 위와같은 방향관계를 좀 더 간단한 면지수와 방향지수로 바꾸어 보면 다음과 같다. 그림 33(a)에서 보는 바와 같이 $[011]_\epsilon$ 과 $[311]_{\alpha'}$ 에 대해서 여러가지 면을 각각 stereographic projection해



(a)



(b)



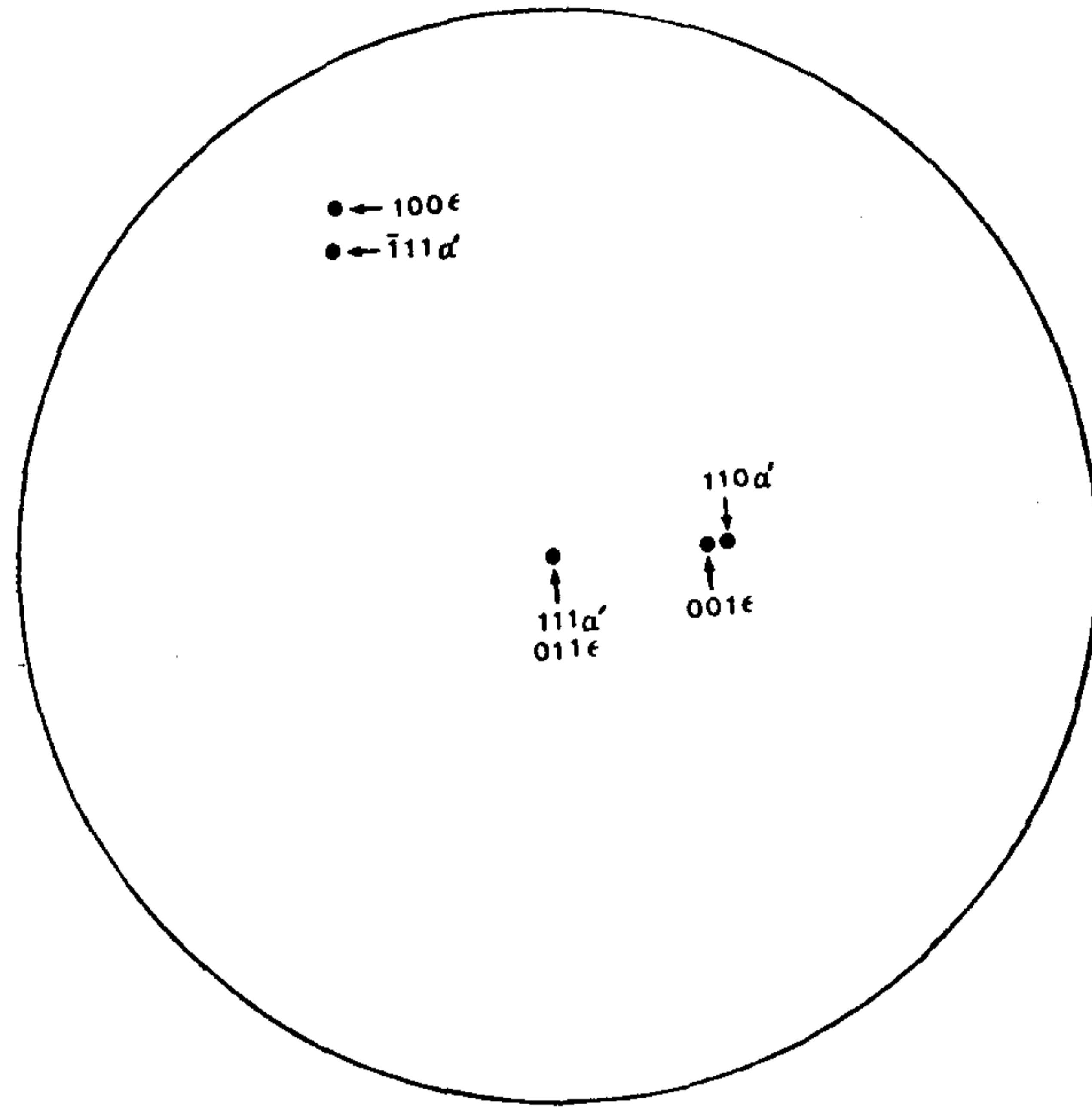
(c)

그림 32. γ 마르텐사이트내에 α' 마르텐사이트의 TEM 조직사진
bright field image (a), 'A'의 SAD (b), 'B'의 SAD (c)

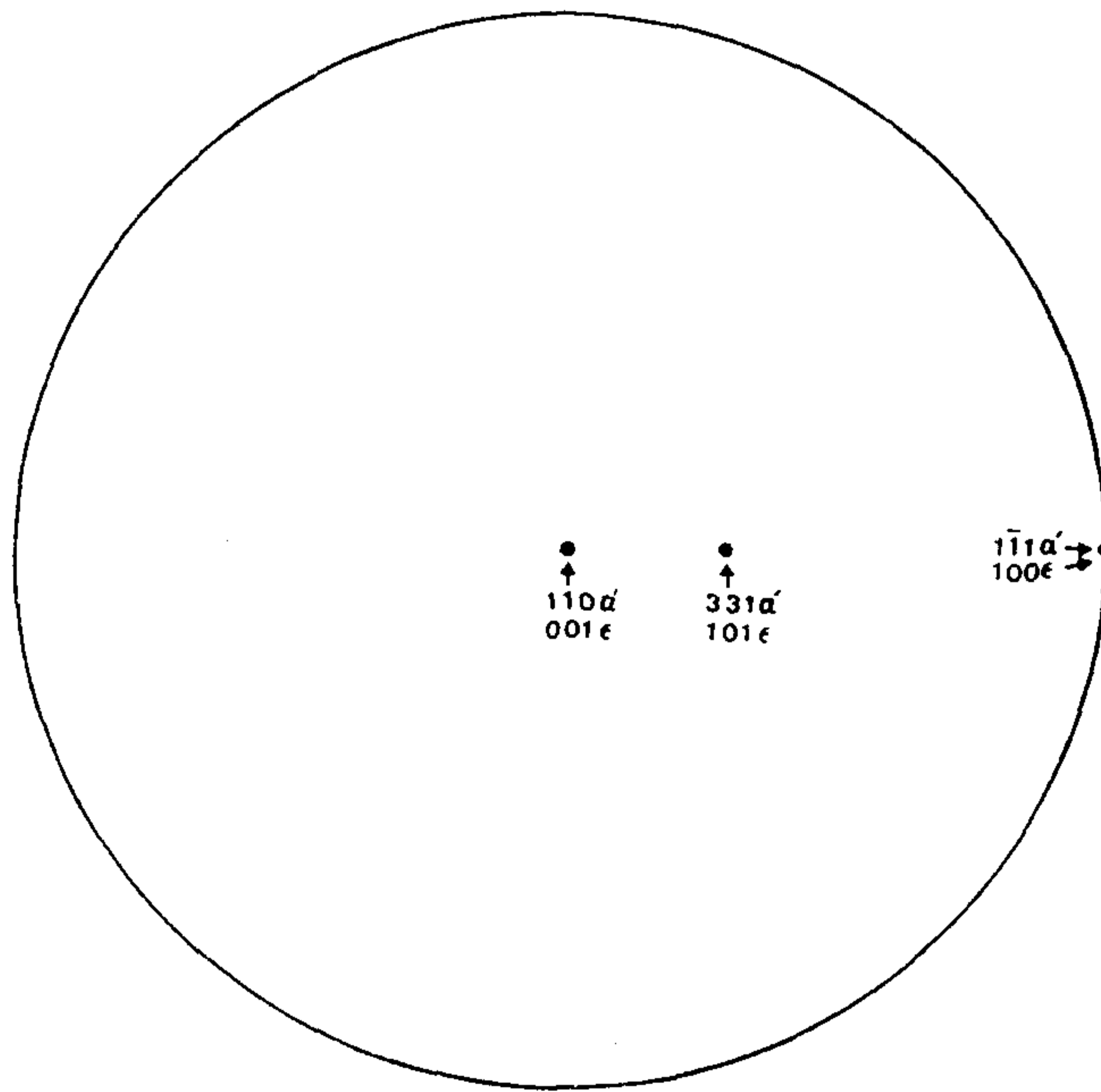
서 $(100)_\epsilon$ 와 $(112)_\alpha$ 를 일치시키면 $(001)_\epsilon$ 과 $(110)_\alpha$ 가 만나게 되어 서로 평행함을 알 수 있다. 또한 방향지수의 관계에 대해서는 $(001)_\epsilon \parallel (110)_\alpha$ 는 $[001]_\epsilon \parallel [110]_\alpha$ 가 되므로 그림 33(b)처럼 이 두가지 방향에 대해서 여러방향을 각각 stereographic projection하여 $[011]_\epsilon$ 와 $[311]_\alpha$ 를 일치시켜보면 $[100]_\epsilon \parallel [111]_\alpha$ 가 된다. 즉 두가지 마르텐사이트의 가장 조밀한 면과 방향이 서로 평행한 $(001)_\epsilon \parallel (111)_\alpha$, $[001]_\epsilon \parallel [111]_\alpha$ 의 방향관계를 갖게 되며 6개의 variants로써 존재하다. 이러한 bcc구조의 마르텐사이트가 ϵ -마르텐사이트를 둘러싸고 있는 fcc구조의 r 상과 어떠한 방향관계가 되는지 알아보기 위해서 $[110]_r \parallel [001]_\epsilon$, $(111)_r \parallel (001)_\epsilon$ 라는 Shoji-Nishiyama의 방향관계³⁸⁾에 대입해 보면 $[110]_r \parallel [111]_\alpha$, $(111)_r \parallel (110)_\alpha$ 가 된다. 결국 ϵ -마르텐사이트 내의 α' -마르텐사이트도 기지조직과는 탄소강에서 흔히 관찰되는 Kurdjumov-Sachs(K-S) 관계³⁸⁾를 갖는다.

한편 그림 32(a)에서 'B'의 전자회절상은 그림 32(c)에 나타냈으며 이를 해석해 보면 $[011]_\epsilon \parallel [111]_\alpha$, $(111)_\epsilon \parallel (101)_\alpha$ 관계가 된다. 위와 같은 방법으로 간단한 지수의 면과 방향관계로 나타내면 그림 34에서 보는 바와 같이 가장 조밀한 면인 $(001)_\epsilon$ 와 $(110)_\alpha$ 는 3도, 가장 조밀한 방향인 $[100]_\epsilon$ 와 $[111]_\alpha$ 도 3도 정도의 차이를 보이고 있다. 이를 fcc구조인 기지조직과의 방향관계로 환산해보면 $(111)_r$ 와 $(110)_\alpha$, $[111]_r$ 와 $[110]_\alpha$ 가 각각 3도 차이가 있어 Greninger-Troiano(G-T) 방향관계³⁸⁾와 유사하다.

위에서 보여준 바와 같은 미세조직이 형상기억성능에 미치는 영향을 조사해 보면 다음과 같다. 그림 35는 각각의 조건에서 열

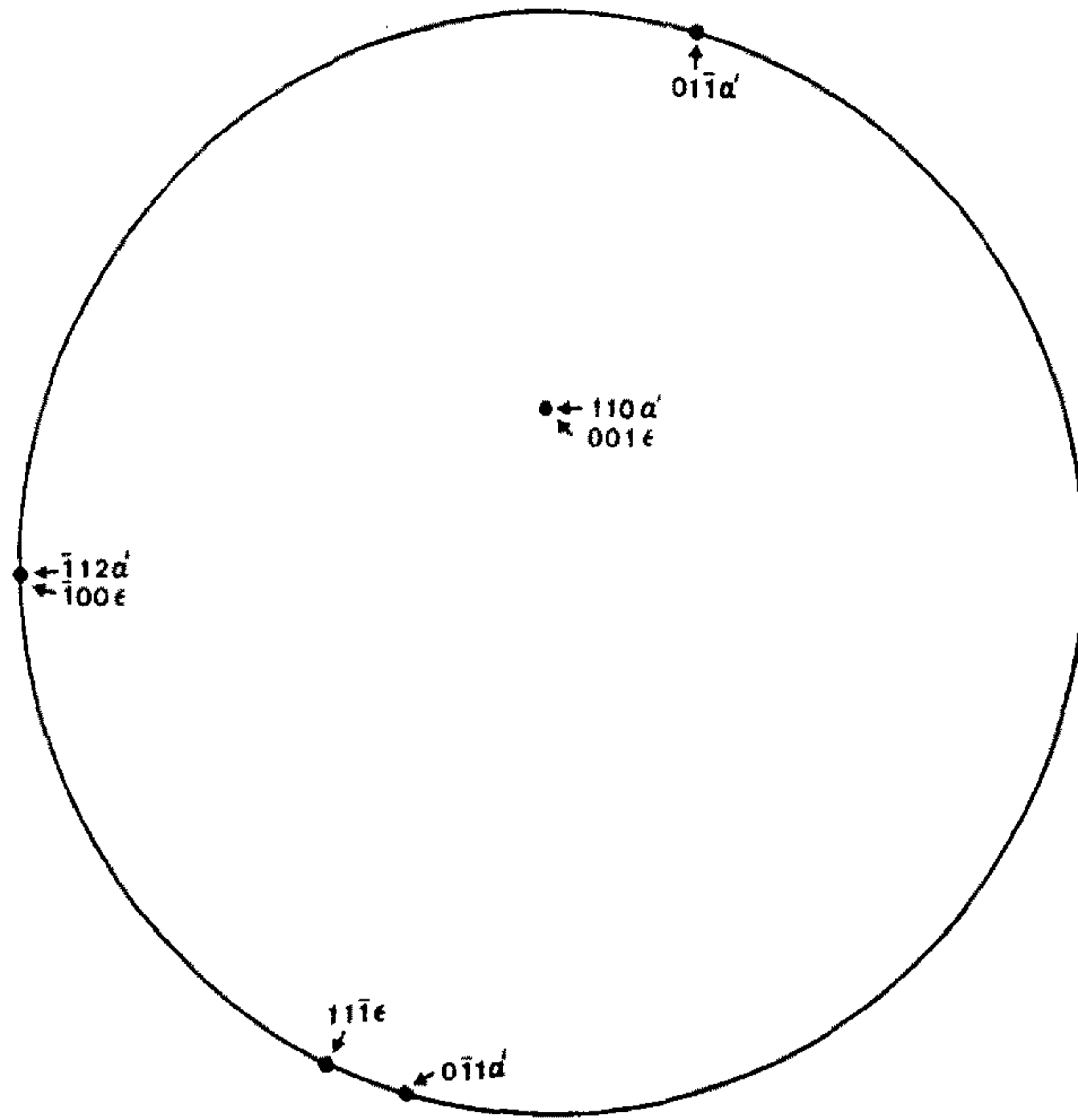


(a)

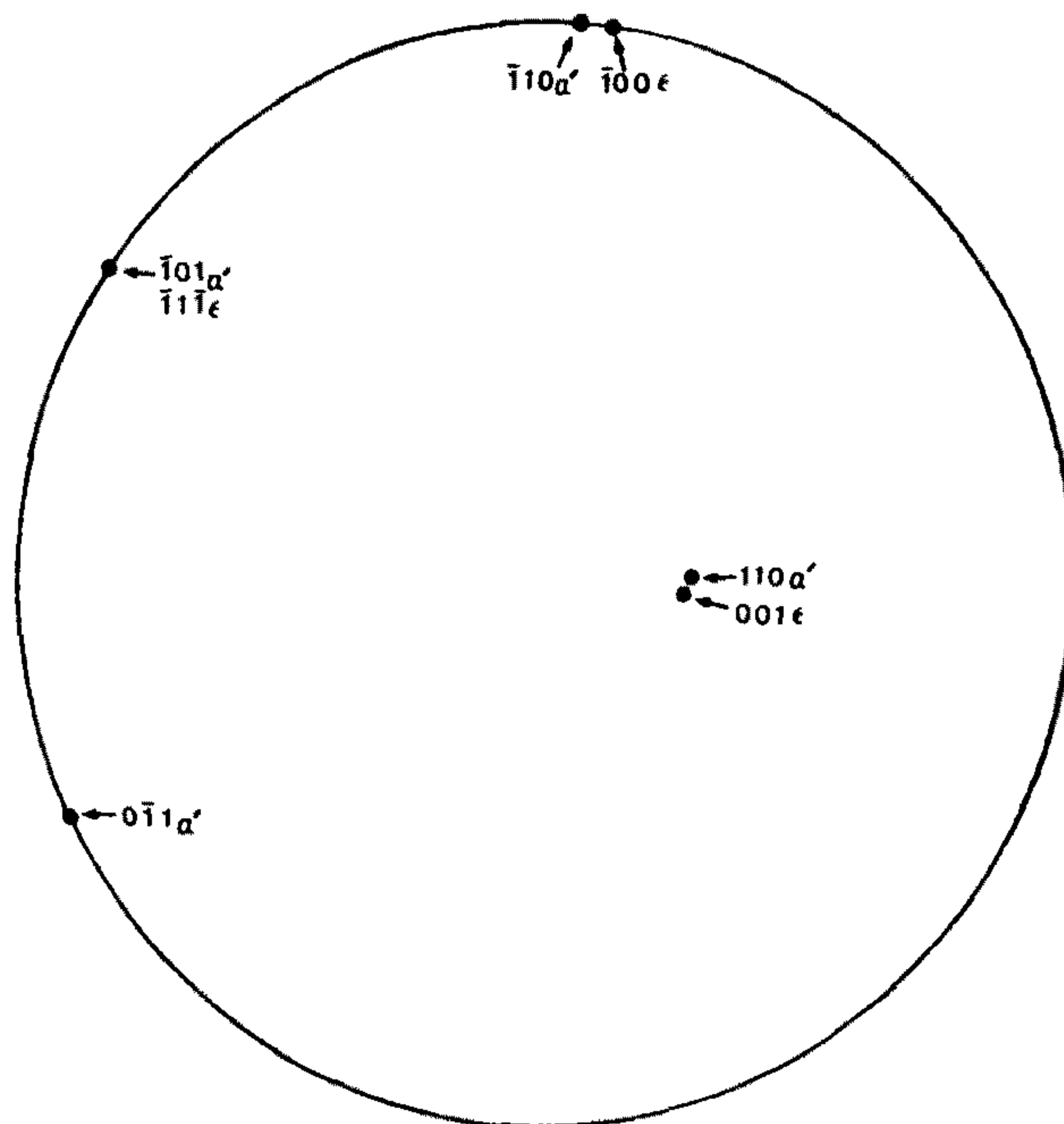


(b)

그림 33. $[011]_{\epsilon}$ 과 $[311]_{\alpha'}$ (a), $[001]_{\epsilon}$ 과 $[110]_{\alpha'}$ (b)에 대한 stereographic projection

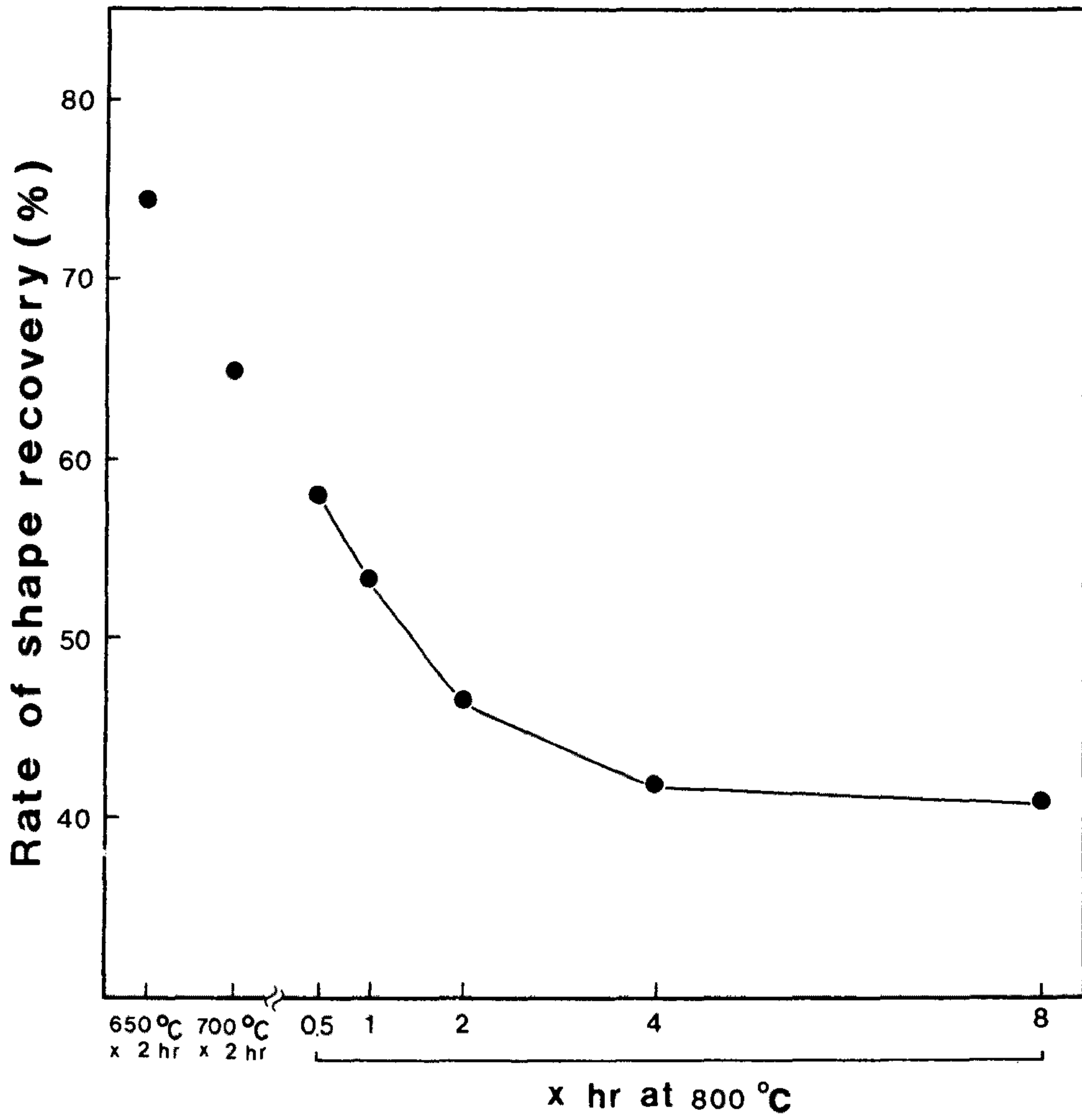


(a)



(b)

그림 34. $[011]\epsilon$ 과 $[111]\alpha'$ (a), $[111]\epsilon$ 과 $[101]\alpha'$ (b)에 대한 stereographic projection



Heat treatment condition

그림 35. 각 열처리 조건에 따른 형상회복율

처하나 시편에 대해서 t/D 를 0.03으로 변형시켜 앞에서 설명한 바와 같은 방법으로 구한 형상회복율을 나타낸 것으로 열처리온도가 높고 시간이 길어질수록 기억성능이 감소하였다. 즉 결정립이 커질수록 기억성능이 감퇴하는데 여기에는 두가지 원인이 있다. 첫째는 냉각에 의해 생성되는 thermal ϵ -마르텐사이트의 생성량에 기인한다. 비열탄성 마르텐사이트변태를 하는 본 연구의 합금계에서 형상 기억효과는 변형에 의해서 생성된 응력유기 ϵ -마르텐사이트가 가열시 γ 상으로 역변태를 일으키면서 원래의 형상으로 되돌아가게 되어 있다. 그런데 결정립이 커짐으로써 ϵ -마르텐사이트가 냉각도중에 미리 생기게 되면 변형시 형상기억효과에 기여하는 응력유기 ϵ -마르텐사이트의 분율이 그만큼 감소하게 된다. 둘째는 재질의 강도에 기인한다. 형상기억합금을 변형시킬 때 전위에 의한 변형량은 회복되지 않으므로 강도가 낮아 전위의 개입이 쉬어지면 형상기억성능이 저하된다. 따라서 결정립크기가 커지면 강도가 낮아져 기억성능이 떨어지게 된다.

제3절 변형에 의한 미세조직 변화와 형상기억효과

그림 36은 각각 850°C (이하 'A시편'이라 함) 및 650°C (이하 'B시편'이라 함)에서 1시간 열처리한 시편들을 인장변형 시키면서 얻은 응력-변형률 곡선이다. A시편의 경우 재결정 및 입계성장으로 냉간가공효과가 소멸되어 항복가 340MPa 정도로 낮다. 또한 항복점 이후의 strain hardening이 큰 것으로 나타나고 있는데 이는

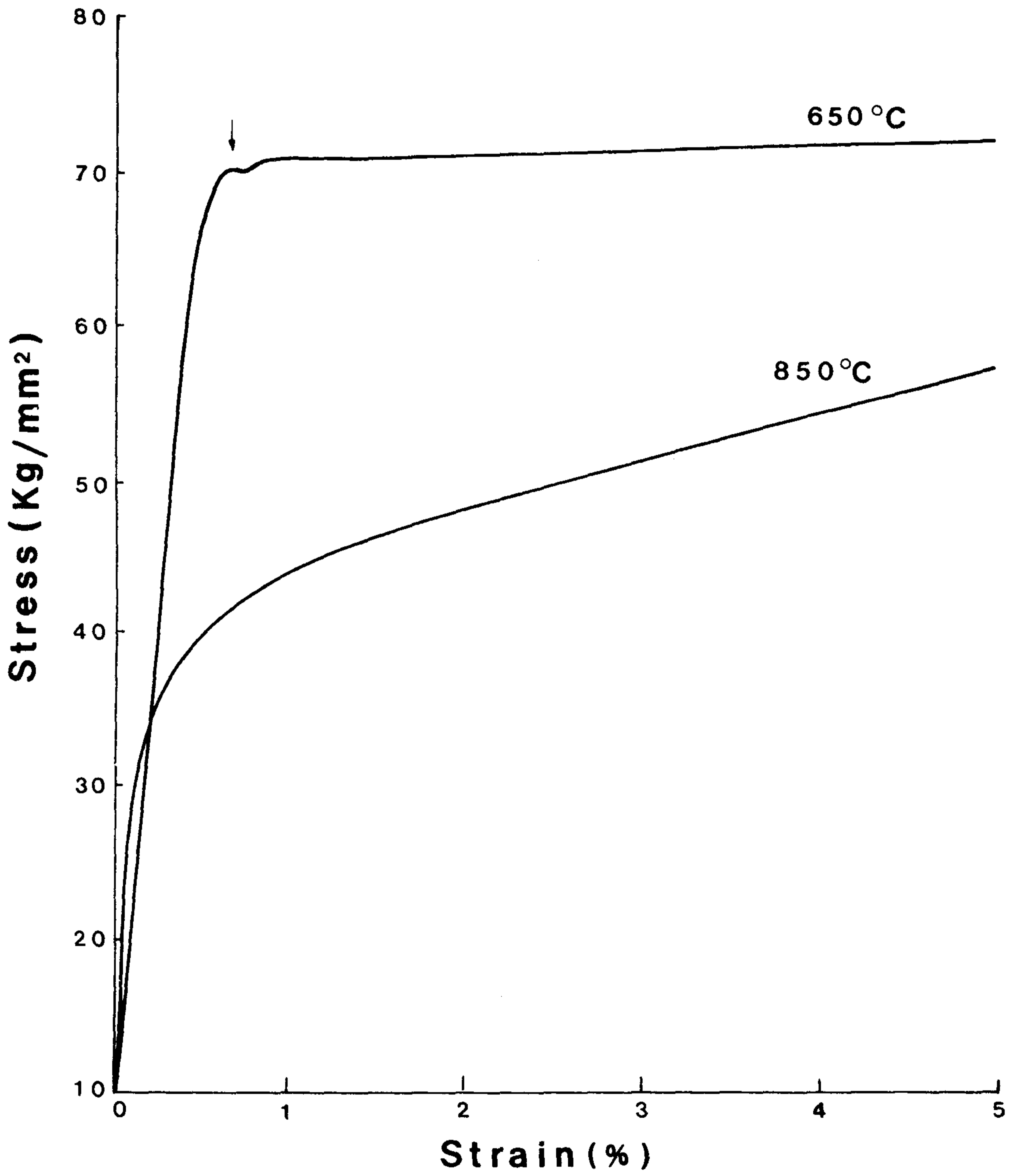


그림 36. 'A'와 'B'시편의 인장곡선

주로 전위에 의해서 변형이 일어나고 있음을 시사하고 있다. 이에 비하여 B시편의 경우에는 항복강도가 690MPa로 높은 것은 2절에서 설명한 바와 같이 냉각가공효과에 의해서 결정립이 미세하기 때문이다. 항복점 이후에는 strain hardening이 거의 일어나지 않고 있는데 이는 변형이 대부분 상변태에 의해서 일어나고 전위는 거의 개입하지 않음을 의미한다.

인장변형이 일어날때 내부조직의 변화를 관찰하면 다음과 같다. 그림 37 및 그림 38은 각각 B와 A시편을 1-5%로 인장변형시켰을 때 관찰한 광학현미경 조직사진이다. A시편의 경우 냉각에 의해서 열적인 ϵ 마르텐사이트가 형성되었으며 그 내부에 약간의 α' 마르텐사이트가 존재하고 있다. 변형이 시작되면서 ϵ 마르텐사이트내에 α 마르텐사이트가 형성되기 시작하여 변형량에 따라 그 양이 크게 증가하고 있다. 이에 반하여 B시편의 경우에는 변형전에는 전부 r 상으로 되어 있으며 2%의 변형까지는 주로 $r \rightarrow \epsilon$ 변태에 의하여 변형되는데 그림 37에서 약간 밝은 부분이 ϵ 이다. 그 이상의 변형에서는 α 이 형성되기 시작하는데 사진에서는 파란색으로 나타나고 있다.

그림 39는 3% 인장변형후 투과전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진으로 A시편의 경우 r 상내에 많은 전위가 증식되어 있음이 관찰되고 있다. B시편의 경우에는 전위는 별로 관찰되지 않고 응력유기 ϵ 이 관찰되는데 전자회절상을 해석해 보면 $[110]r \parallel [100]\epsilon$, $(111)r \parallel (001)\epsilon$ 의 방향관계를 갖는 것으로 나타나 Shoji-Nishiyama의 방향관계식^{38,39)}과 일치하고 있다.

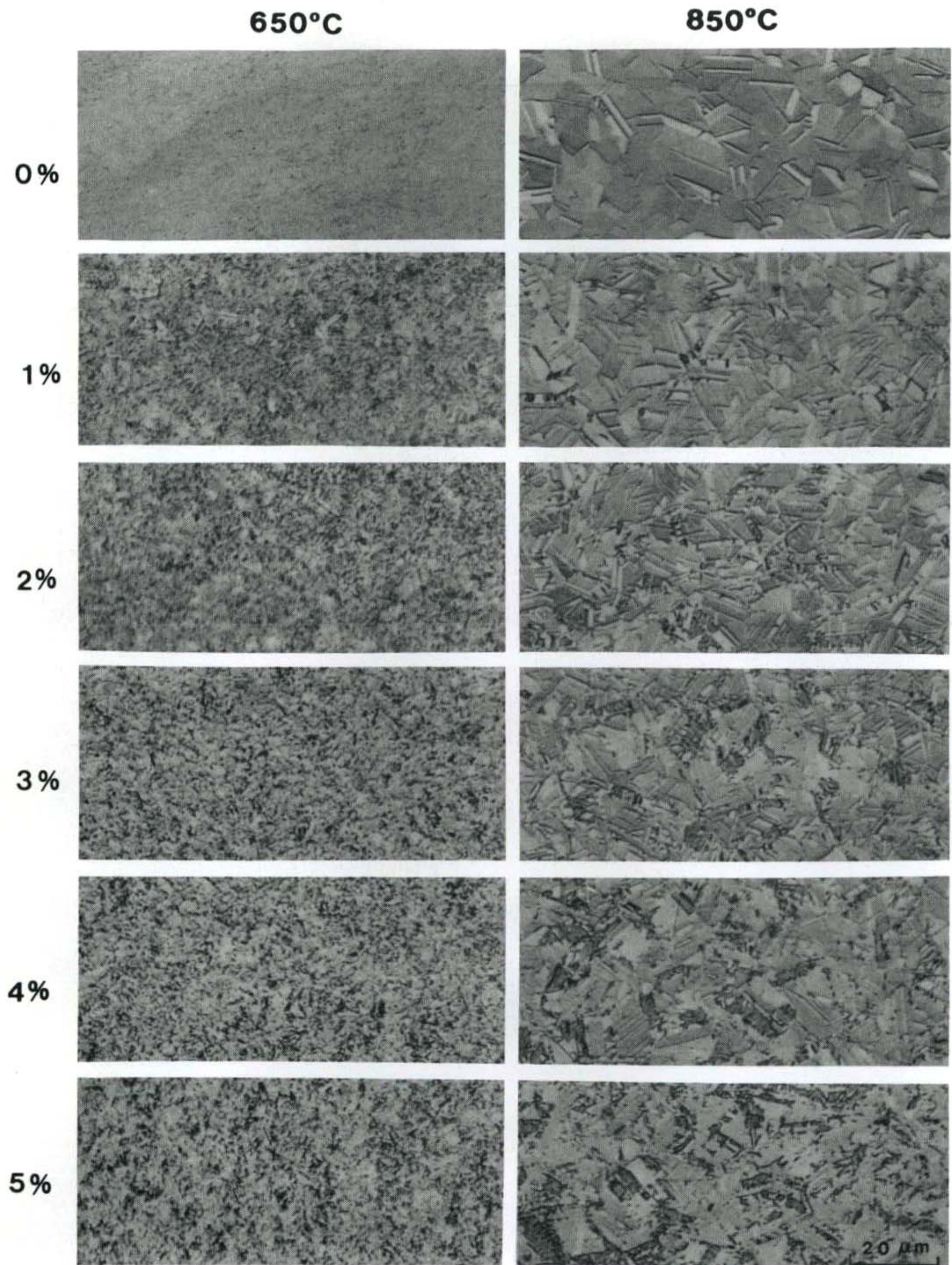
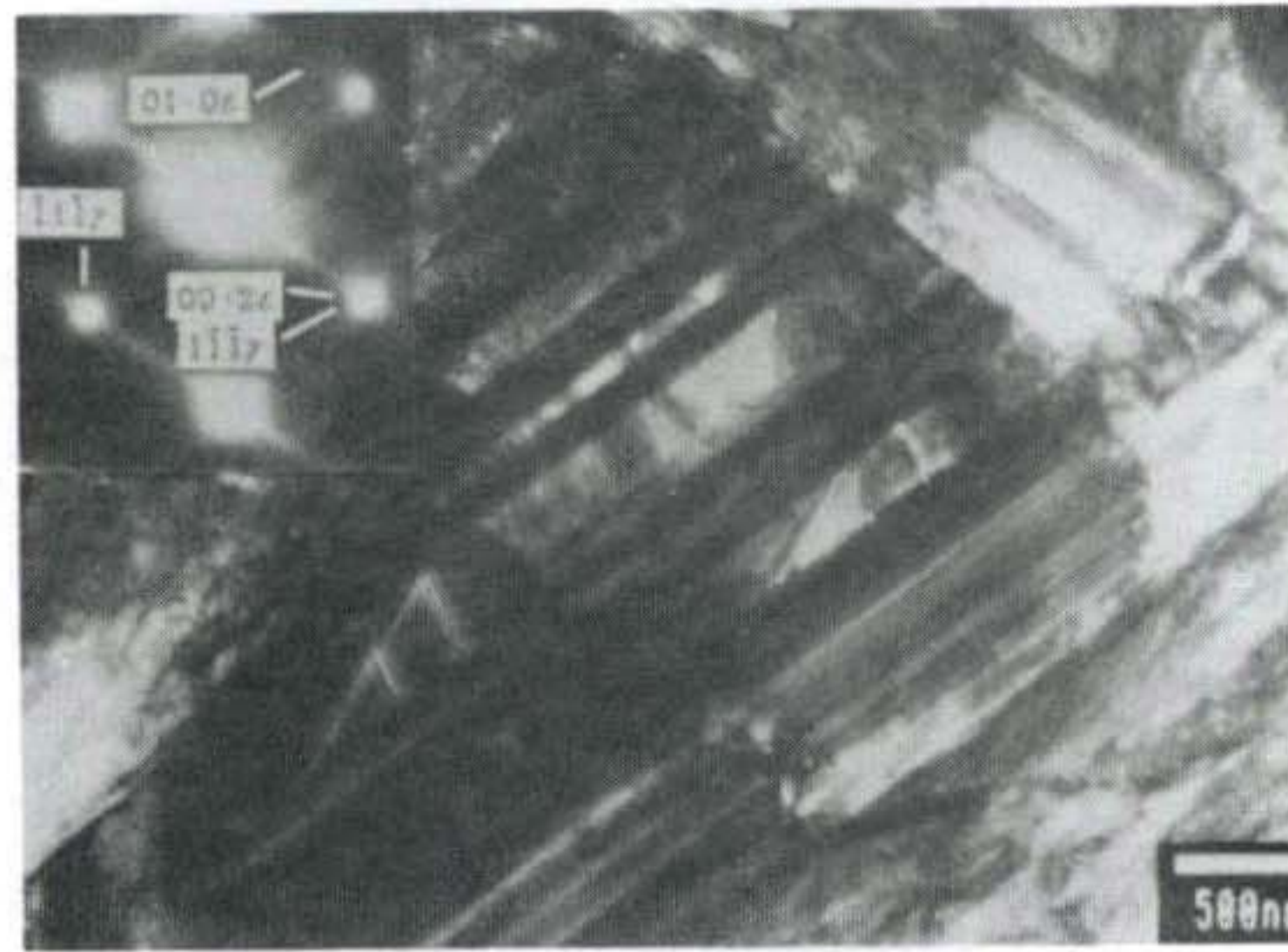
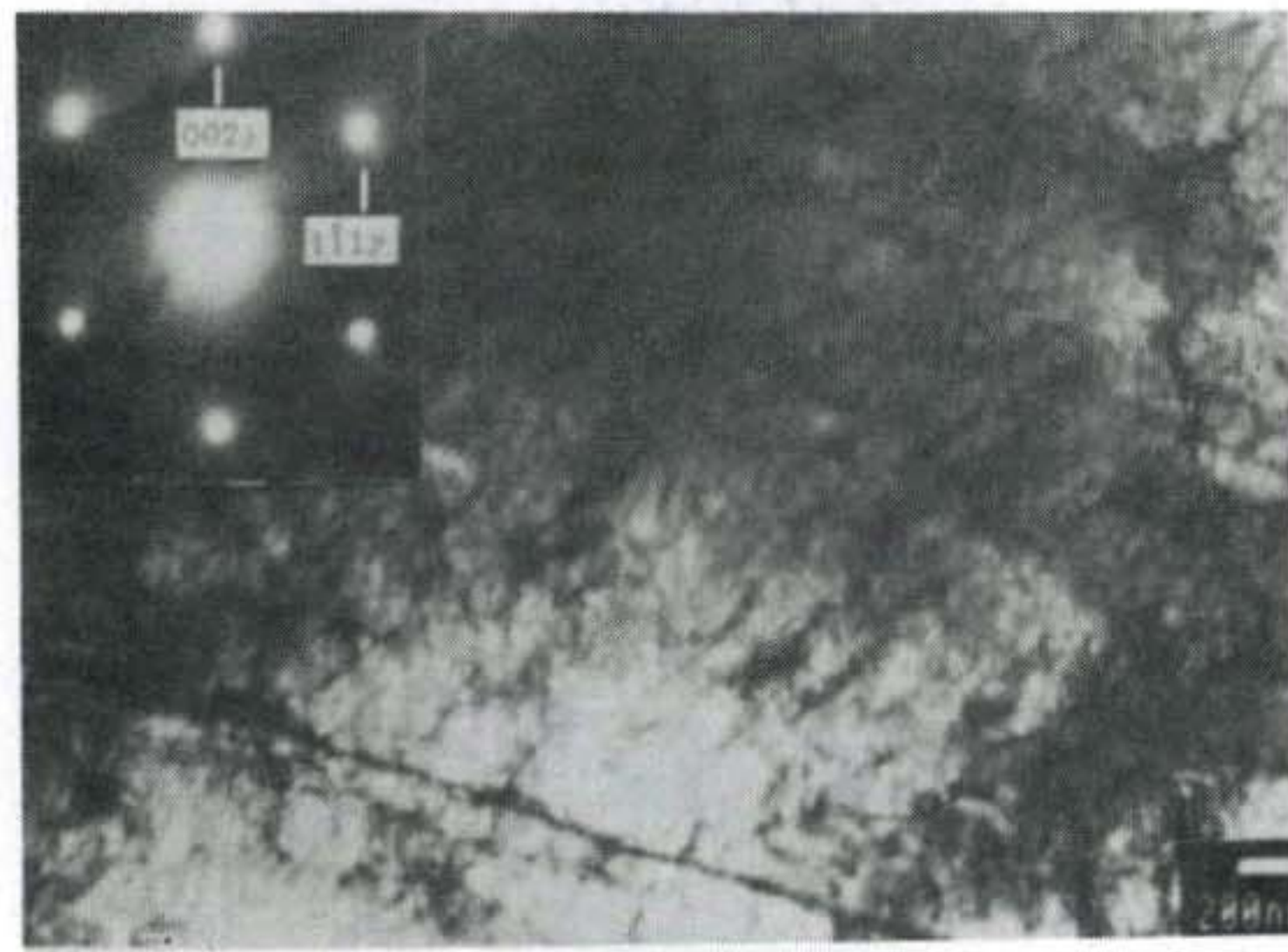


그림 37. B시편을 1-5%로 인장변형 시킬때 조직변화

그림 38. A시편을 1-5%로 인장변형 시킬때 조직변화



a)



b)

그림 39. B(a)와 A(b) 시편을 3% 인장변형후 투과전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진

그림 40과 41은 각각 A 및 B시편에 대해서 5%까지 인장 변형 시키면서 조사한 X-선 회절상으로 변형중에 어느 만큼의 r 상이 ϵ 이나 α 마르텐사이트로 변태되었는지를 알 수 있다. r 상의 (111), (220), (311)면의 면간거리는 각각 ϵ 의 (002), (110), (112)면의 그것과 거의 같아서 구별되지 않으나 (200)면은 α 나 ϵ 어느 면과도 겹치지 않으므로 이 peak의 높이를 r 상의 상대적인 양으로 생각할 수 있다. 그림 40과 41을 보면 A시편은 r 상의 (200) peak가 남아있으며 B시편에서는 거의 모든 r 상이 α 나 ϵ 로 변태했음을 알 수 있다. A시편은 그림 37과 그림 40에서 보는바와 같이 변형전에 냉각에 의해서 α 와 ϵ 마르텐사이트가 생성되어 있고 5% 변형뒤에도 r 상이 많이 남아있다. B시편은 변형전에는 완전히 r 상으로 되어 있었는데 5% 변형후 r 상이 거의 남아있지 않는 것으로 봐서 변형중 상변태가 많이 일어났음을 보여주고 있다. 그림 36의 인장곡선에서 예견했던 것처럼 변형이 A시편에서는 주로 전위에 의해서 B시편에서는 상변태에 의해서 일어나고 있음을 알 수 있다.

그림 42는 A와 B시편을 (t/D) 가 0.01-0.05로 변형시킨 다음 Af이상으로 가열시킨후에 측정 한 형상회복량을 나타낸 것이다. 두 시편 모두 변형량의 증가에 따라서 회복되는 (t/D) 량도 증가하고 있으나 변형량의 증가에 따라 형상회복률(회복량/변형량)이 감소한다. 예를 들어서 B시편에서는 (t/D) 가 0.01이 되도록 변형하면 0.009만큼의 회복되며 이는 변형량의 90%에 해당한다. 그러나 (t/D) 가 0.03에서 0.04로 0.01만큼 변형시키면 회복되는 (t/D) 는 0.002로

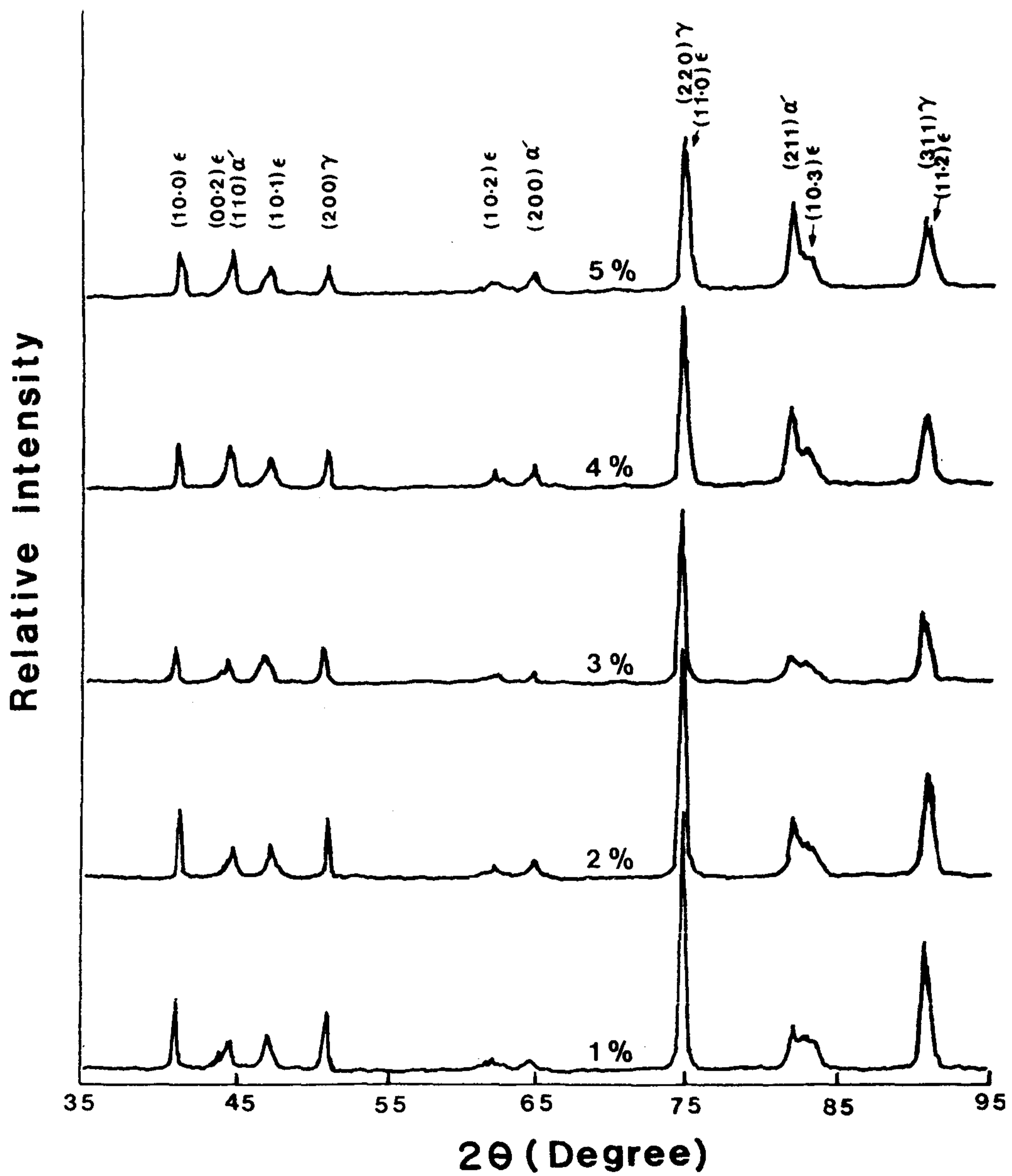


그림 40. A시편을 5%까지 인장변형 시키면서 조사한 X-선 회절상

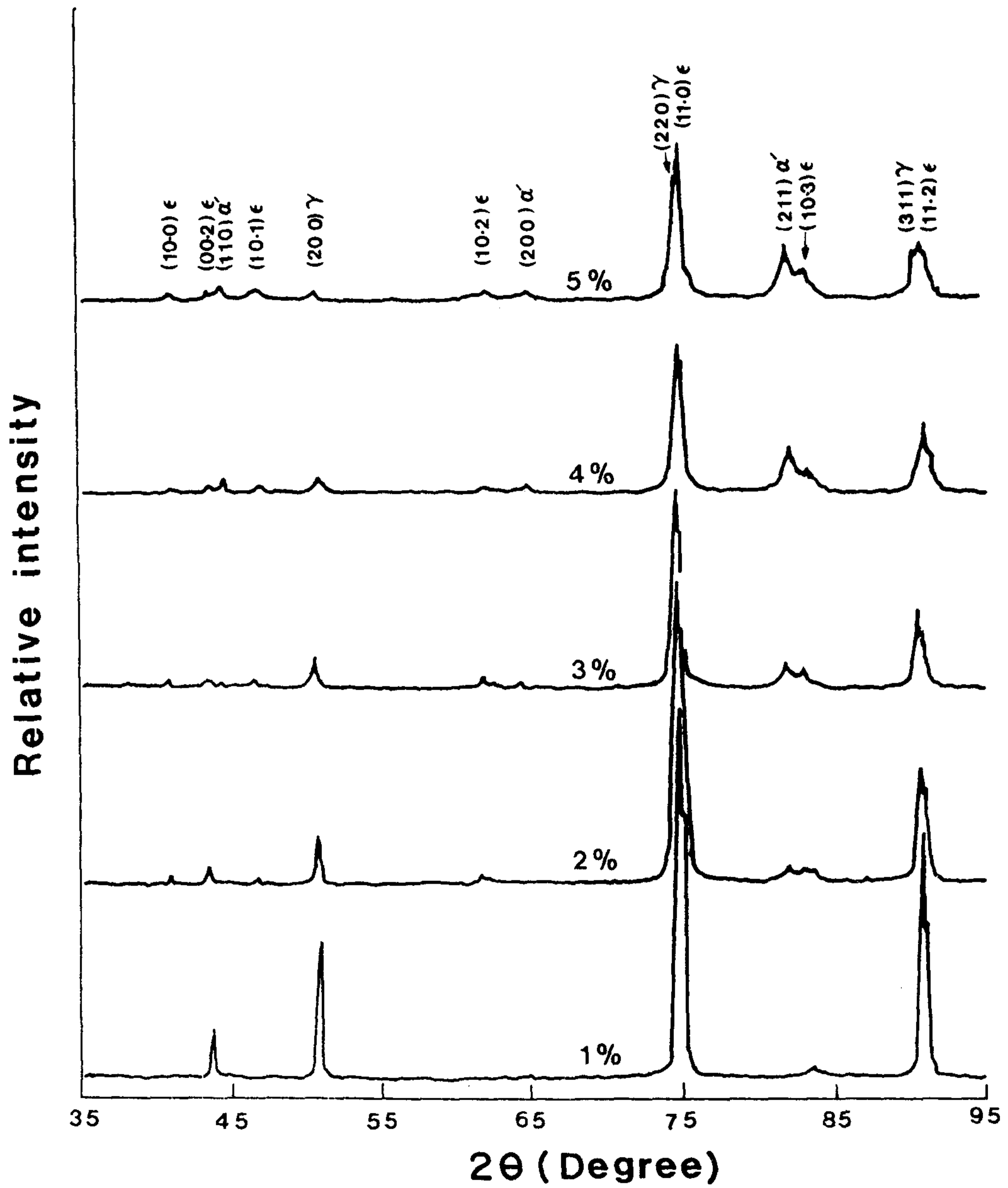


그림 41. B시편을 5%까지 인장변형 시키면서 조사한 X-선 회절상

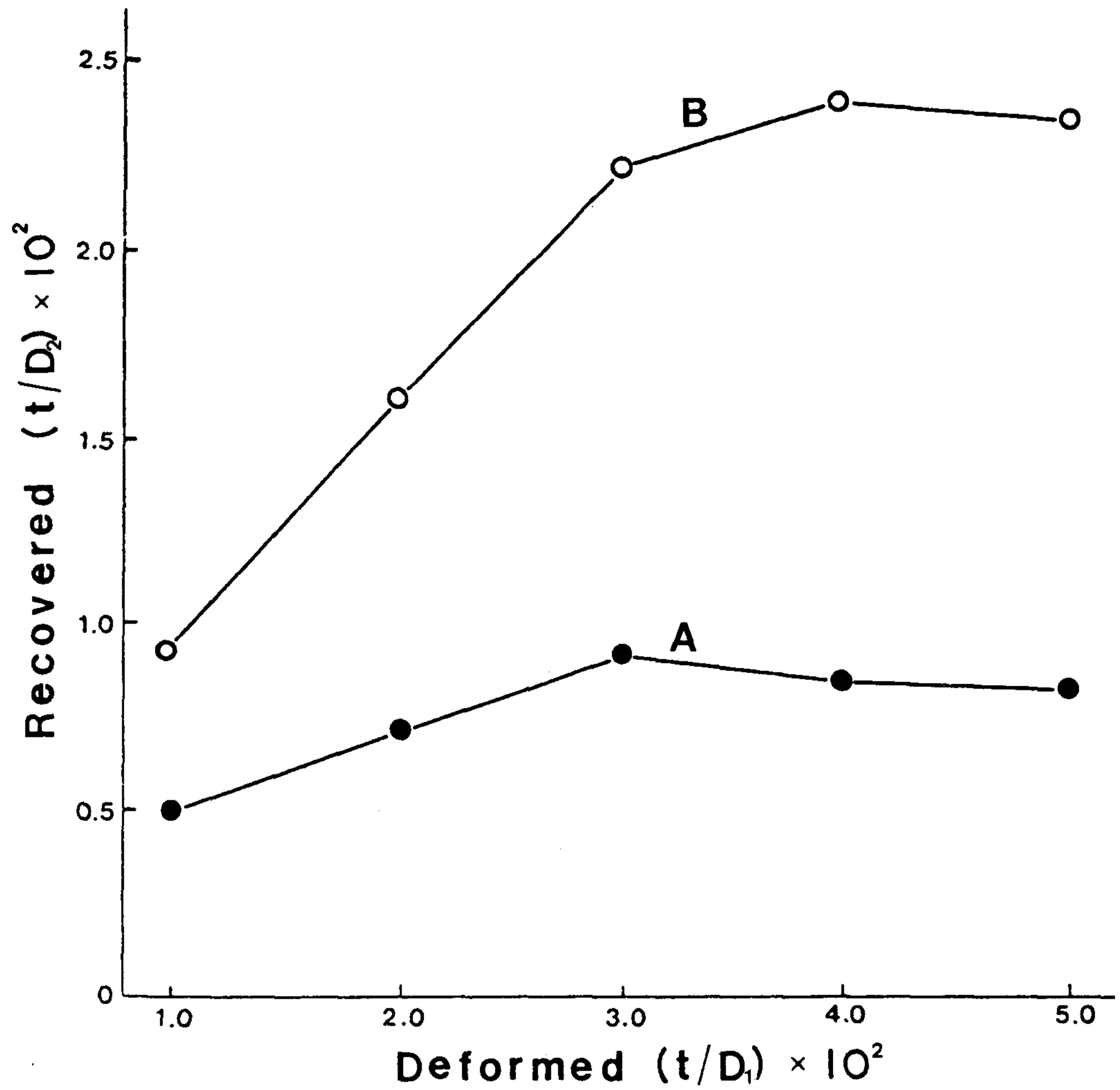


그림 42. A와 B시편을 (t/D) 가 0.01-0.05 범위의 값으로 가열시 후에 측정된 형상회복량

이 구간에서의 변형량의 20% 밖에 안된다. 또한 $(t/D)=0.04$ 이상의 변형량에서는 형상회복량 (t/D) 은 오히려 감소하고 있다. A시편 역시 같은 거동을 보이고 있으나 B시편에 비해서 기억성능이 훨씬 뒤떨어지는데 이는 다음에 설명하는 바와 같이 변형시의 조직변화와 밀접한 관계가 있다.

그림 37과 38을 보면 변형에 의해서 많은 양의 α 이 생성되는데 이 α 이 형상기억효과에 기여하는지를 확인할 필요가 있다. 지금까지 알려진 바로는 응력에 의해서 α 이 유기되는 Fe-23Ni-10Co-4Ti합금 등에서는 우수한 형상기억효과가 나타나는 것으로 알려져 있으나^{7,8)} Sato등은 Fe-Cr-Ni합금에서 α 은 형상기억효과에 나쁜 영향을 미친다고 주장하였다. 본 합금에서 순수한 α 의 영향을 조사하기 위하여 냉간압연판재의 압연방향(RD)과 두께방향(ND)에 대해서 TMA를 이용하여 가열하면서 길이변화를 측정하였다. 75% 냉간압연판의 조직은 완전히 α 마르텐사이트이며 RD방향으로는 길이가 4배로 인장 또한 ND방향으로는 1/4로 압축변형 되어있다. 그러므로 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 역변태시 형상기억효과가 나타난다면 역변태시 RD방향으로는 수축이 ND방향으로는 팽창이 일어나야 한다. 그림 28은 TMA 측정결과로서 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 역변태시 변태온도를 ΔL vs T의 기울기의 변화로 부터 구해보면 A_s 와 A_f 는 각각 520°C 와 630°C 이다. 길이변화의 거동을 살펴보면 RD과 ND 두방향 모두 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 역변태시 수축이 일어나나 오히려 ND방향으로의 수축이 더 크게 일어나 α 이 형상기억효과에 기여하지 못하는 것으로 생각된다. 수축이 일어나는 것은 α 와 γ 의 부피차이에 의한것이며 ND방향으로의 수축이 더 큰

것은 냉간압연에 의한 방향성에 기인할 것이다.

앞의 실험결과에서 형상기억효과는 변형시의 상변태거동에 의해서 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 두 시편에 대하여 변형시의 상변태거동을 설명하면 다음과 같다.

A시편의 경우에는 열처리온도가 높아 결정립이 커지는 등 그림 1에서 보는 바와 같이 강도가 낮아져 전위에 의한 변형이 쉽게 일어나고 있다. 많은 양의 변형이 전위에 의해서 일어나고 있음은 인장곡선에서 strain hardening rate가 큰 것과 그림 39의 전자현미경 조직사진에서도 알 수 있다. 또한 변형초기 부터 ϵ plate내에서 α 가 생성되기 시작하여 변형량의 증가에 따라 생성량이 크게 증가하고 있는데 이는 ϵ 이 응력에 매우 불안정하여 쉽게 α' 마르텐사이트로 변태하기 때문이다. 한편 A시편에서는 변형전에 냉각에 의해서 ϵ 마르텐사이트가 생성되어 있어 변형시 ϵ 마르텐사이트가 유기되는지의 여부가 조직사건으로는 불분명하나 그림 42에서 보는 바와 같이 약간의 형상기억효과를 나타내는 것으로 봐서 ϵ 이 응력유기되고 있는 것이 분명하다. 3%의 변형까지는 형상회복량이 조금씩 증가하는 것으로 봐서 ϵ 마르텐사이트가 약간씩 응력에 의해서 유기되는데 그 양이 많지 않은것은 전위의 증식 등으로 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태에 필요한 부분전위의 움직임이 저지를 당하기 때문으로 생각된다. A시편의 형상기억효과가 B시편에 비해서 크게 뒤떨어지는 이유는 앞의 2절에서 설명한 바와 같이 이미 변형전에 냉각에 의해서 ϵ 마르텐사이트가 생성되어서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태의 여지가 줄었고 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태가 전위에 의해서 방해받기 때문이다. 3%이상의 변형에서는

변형량의 증가에도 오히려 형상회복량이 감소되는데 이는 응력에 의해서 유기된 ϵ 이 계속되는 변형에 의해서 형상기억효과가 없는 α 로 변태되기 때문이다.

B시편에서는 결정립이 미세화 되는 등 강도가 높은 전위의 슬립은 거의 일어나지 않으며 대부분 상변태에 의해서 변형이 일어난다. 그림 36의 인장곡선에서도 알 수 있는 바와 같이 strain hardening이 없고 그림 41의 결과에서 5%의 변형으로 r 상이 거의 남지 않았음이 이를 뒷받침하고 있다. 그림 39로부터 B시편의 경우에는 2%의 변형까지는 주로 $r \rightarrow \epsilon$ 변태에 의해서 변형이 일어나므로 그림 42에서 보는 바와 같이 변형량의 대부분이 형상기억효과에 의해서 회복된다. 3%의 변형에서 α 이 관찰되기 시작하는 것은 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 변태가 일어나기 위해서는 r 상 내의 ϵ 의 부피분율이 어느 정도 커야 하기 때문이다. 따라서 A시편의 경우 변형초기 부터 α 이 생성되는데 B시편은 변형이 어느 정도 진행되어야(즉 ϵ 이 많이 생성되어야) α 이 생성되기 시작한다. 한편 ϵ 에서 많은양의 α 가 생성되지만 형상회복량이 커지는 것으로 봐서(그림 42) $r \rightarrow \epsilon$ 변태가 많이 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 4-5%구간에서는 그림 42에서 보는 바와 같이 r 상은 거의 모두 마르텐사이트로 변태되어 버려서 $r \rightarrow \epsilon$ 변태는 더 이상 일어나지 못하고 생성된 ϵ 이 형상기억효과에 기여하지 못하는 α 상으로 변태되는 양이 많아져 형상회복량(t/D)이 감소하게 된다.

위와 같은 고찰로 부터 강도향상과 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태의 억제를 통하여 형상기억효과를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 강도

항상은 철기 형상기억합금 뿐만 아니라 모든 형상기억합금에 해당되는데 합금성분의 조절과 가공열처리에 의해서 가능하다. $\epsilon \rightarrow \alpha$ 변태는 화학적 구동력과 관계가 있어 Mn이나 Ni 등의 합금성분 조절을 통하여 그 변태를 억제할 수 있을 것으로도 생각되지만 다음 7장에서 설명하는 바와 같이 training에 의해서 그 변태를 억제하여 형상기억효과를 상승시킬 수 있다.

제 6 장 방향성 효과

철합금에는 합금의 성분에 따라 $fcc \rightarrow bcc$ (또는 bct), $fcc \rightarrow fct$ 및 $fcc \rightarrow hcp$ 3종류의 마르텐사이트가 있다. 이러한 마르텐사이트 변태에 의한 형상기억효과가 발견된 것은 비교적 최근의 일이다. 특히 $fcc \rightarrow hcp$ 변태는 적층결합에너지가 낮은 Fe-Mn계 합금에서 잘 관찰되는데 다른 종류의 변태보다 우수한 형상기억효과를 보이고 있다. 최근 일본에서 개발된 Fe-Mn-Si합금과 상업화를 추진하고 있는 Fe-9Cr-5Ni-14Mn-6Si합금등은 ϵ 마르텐사이트의 형성에 의해서 형상기억효과를 발현시킨다.

이 ϵ 마르텐사이트는 냉각이나 응력에 의해서 생성될 수 있는데 생성시 부피의 수축을 가져온다. 냉각에 의해서 ϵ 이 생성될 때 길이수축은 모든방향으로 일어나며 모상인 γ 로 역변태될 때 길이팽창이 모든 방향으로 일어나 형상기억효과에 기여하지 못한다. 이에 비하여 응력에 의해서 ϵ 이 생성되는 경우에는 인장방향으로는 길이팽창이 일어나며 그 수직방향으로는 길이수축이 일어난다. 이를 역변태시키면 그 반대의 길이변화 거동을 보이면서 형상기억효과를 보인다. 이처럼 같은 격자상수를 갖는 hcp구조이면서 응력유기 ϵ 이 형상기억효과에 기여하는 이유는 이 ϵ 이 우선방위(preferred orientation)가 있기 때문일 것이다.

본 연구에서는 이 ϵ 의 우선방위를 측정하여 이 결과를 $fcc \rightarrow hcp$ 변태 모델을 이용하여 설명하였다. 아울러 본 연구결과를

이용하여 fcc→hcp 변태에 의한 철기 형상기억합금의 기억성능을 향상시킬 수 있는 방법을 제시하였다. 아울러 두가지 형태의 ϵ 마르텐사이트의 변태온도 및 거동에 대하여 조사하였다.

또한 냉간압연시 유기되는 α' 마르텐사이트의 우선방위와 열처리에 의한 r 상의 우선방위를 측정하였다. 이 결과를 이용하여 ϵ 마르텐사이트가 응력에 의해서 쉽게 유기될 수 있는 응력방향을 찾아 형상기억효과의 개선을 시도하였다.

제 1 절 ϵ 마르텐사이트의 방향성

ϵ 마르텐사이트는 냉각에 의해서 또는 응력에 의해서 생길수 있는데 구조적인 차이는 없으나 배열에는 차이가 있다. 본 연구에서는 pole figure를 이용하여 ϵ 의 우선방위를 조사하였다. Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si 합금을 75% 냉간압연 한다음 630°C와 750°C에서 가가 1시간씩 열처리 하였는데 제5장 2절에서 설명한 바와 같이 630°C의 경우 ϵ 이 거의 생성되지 않고 r 상으로만 되어 있으며 750°C의 경우에는 냉각중 많은량의 ϵ 이 생성되었다. 750°C의 열처리후 냉각에 의해서 생성된 ϵ 은 thermal ϵ 이다. 또한 630°C에서 열처리한 시편을 3%인장하면 많은량의 stress-induced ϵ 가 형성된다. 이 두가지 ϵ 에 대하여 pole figure를 이용하여 우선방위를 측정하였으면 그 결과를 해석하였다.

이 합금계에서는 r 상에서 응력유기 마르텐사이트가 형성되는 것에 의해서 형상기억효과가 발현된다. fcc→hcp 변태에 의한 전단

변형 기구를 설명하면 그림43와 같이 fcc가 전단에 의해서 hcp로 변태되는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 전단변형은 인장과 압축 변형으로 나누어 지는데 그림43의 전단변형 전과 후 두개의 그림을 비교해 보면 hcp구조의 'T'방향으로 최대의 인장변형이 'C'방향으로 최대의 압축변형이 일어난 것을 알 수있다. 'T'방향은 $[111]_r$ 와 $[112]_r$ 방향에 대해서 45도의 각도를 이루고 있는데 $[0.1196 \ 0.1196 \ 0.9856]_r$ 이 된다. 'C'방향은 'T'방향과 90도를 이루며 $[111]_r$ 와 $[112]_r$ 에 45도가 되는 $[0.6969 \ 0.6969 \ 0.1693]_r$ 이 된다.

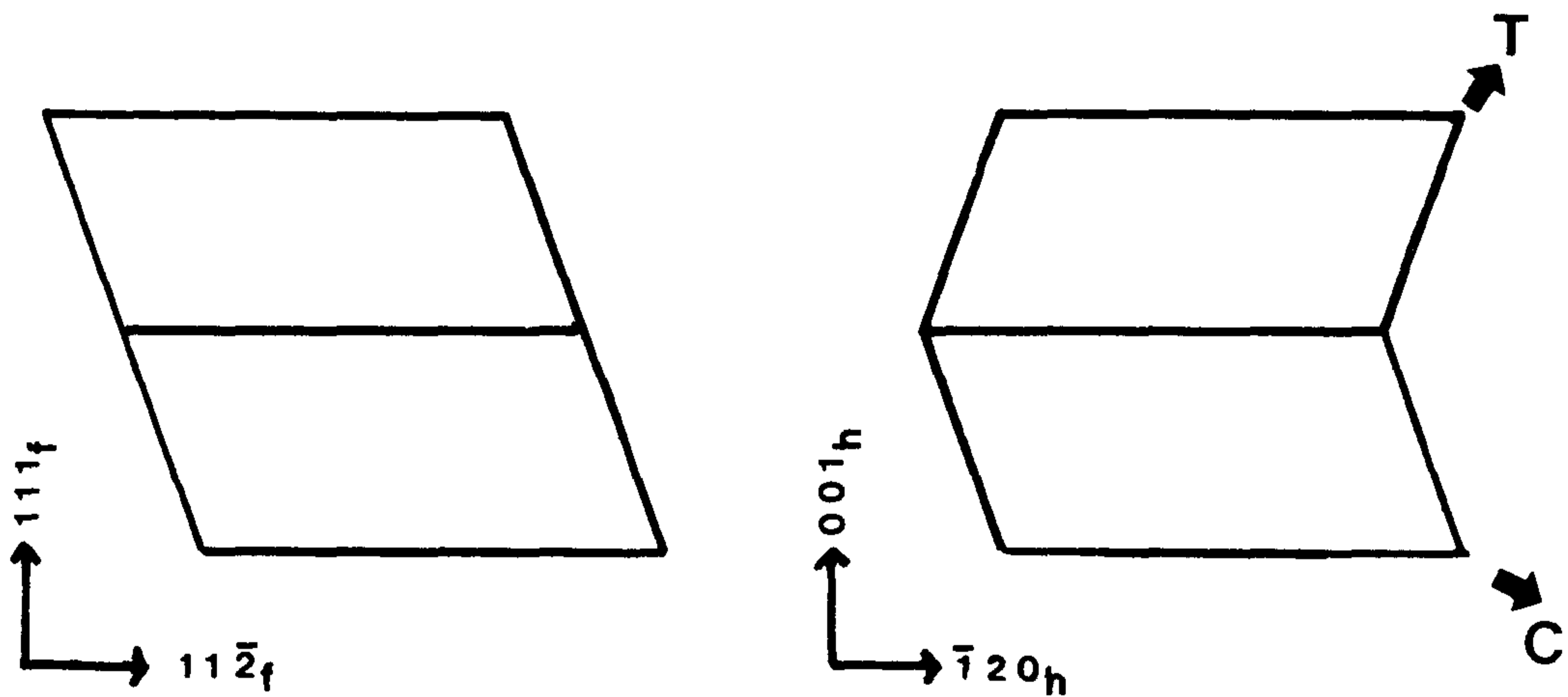


그림 43. fcc→hcp 변태에 의한 전단변형 기구

ϵ 은 r 의 $\{111\}$ 면 상에서 $\langle 112 \rangle$ 방향의 Burgers vector를 갖는 부분전위에 의해서 생기는데 $\{111\}_r$ 면이 4개, 각면에서 $\langle 112 \rangle_r$ 방향이 3개씩 있으므로 12개의 variants를 갖게 된다. 단결정이나 다결정의 하나의 결정입내에서 ϵ 이 모든 variants로 생기게 되면 전체적으로 형상의 변화가 없는 (부피 변화는 수반되지만) 소위 자기

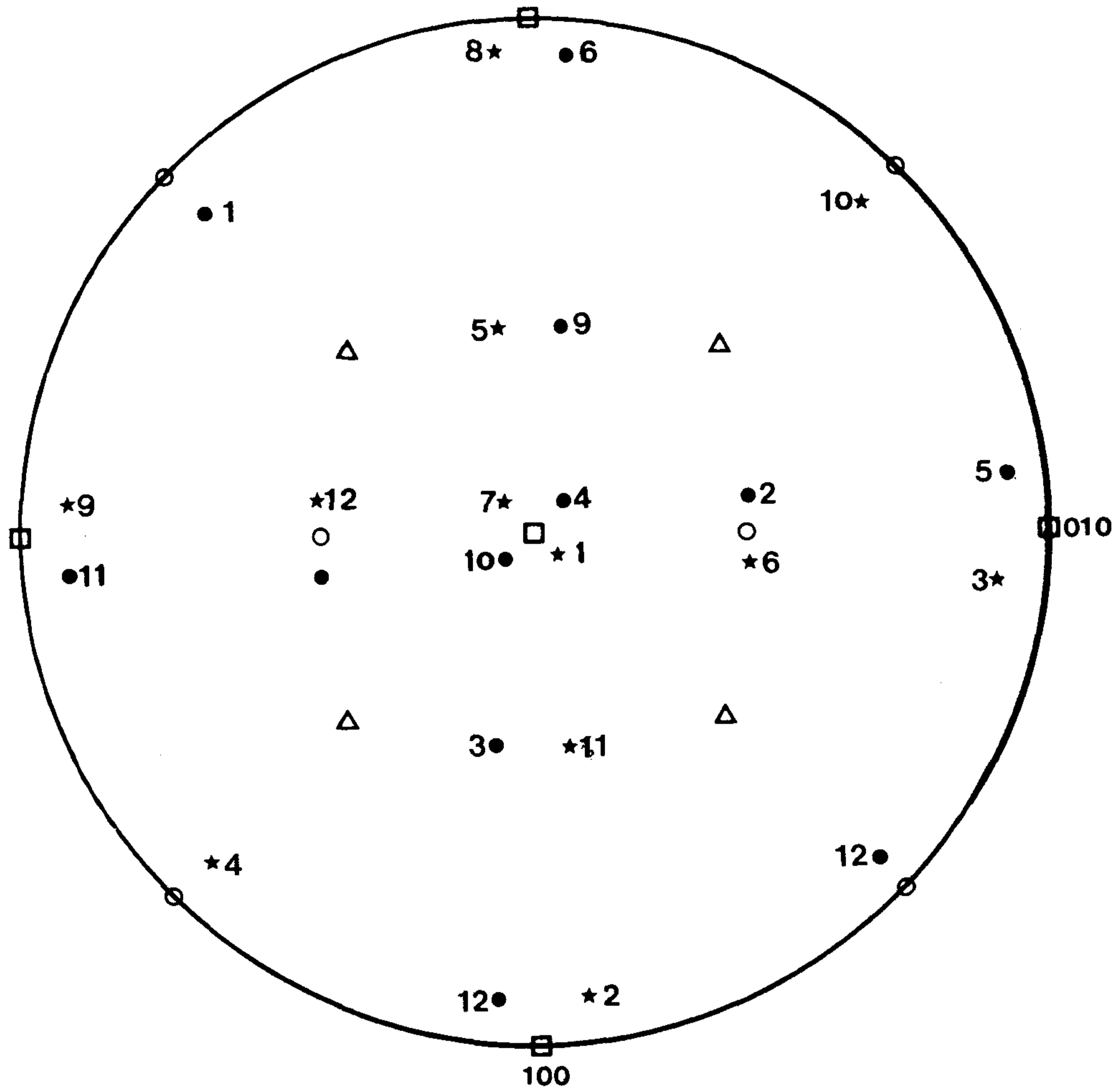


그림 44. 12개 variant에 대한 최대 인장과 압축 방향을 나타낸 stereographic projection(Δ : 111, \circ : 110, \square : 100)

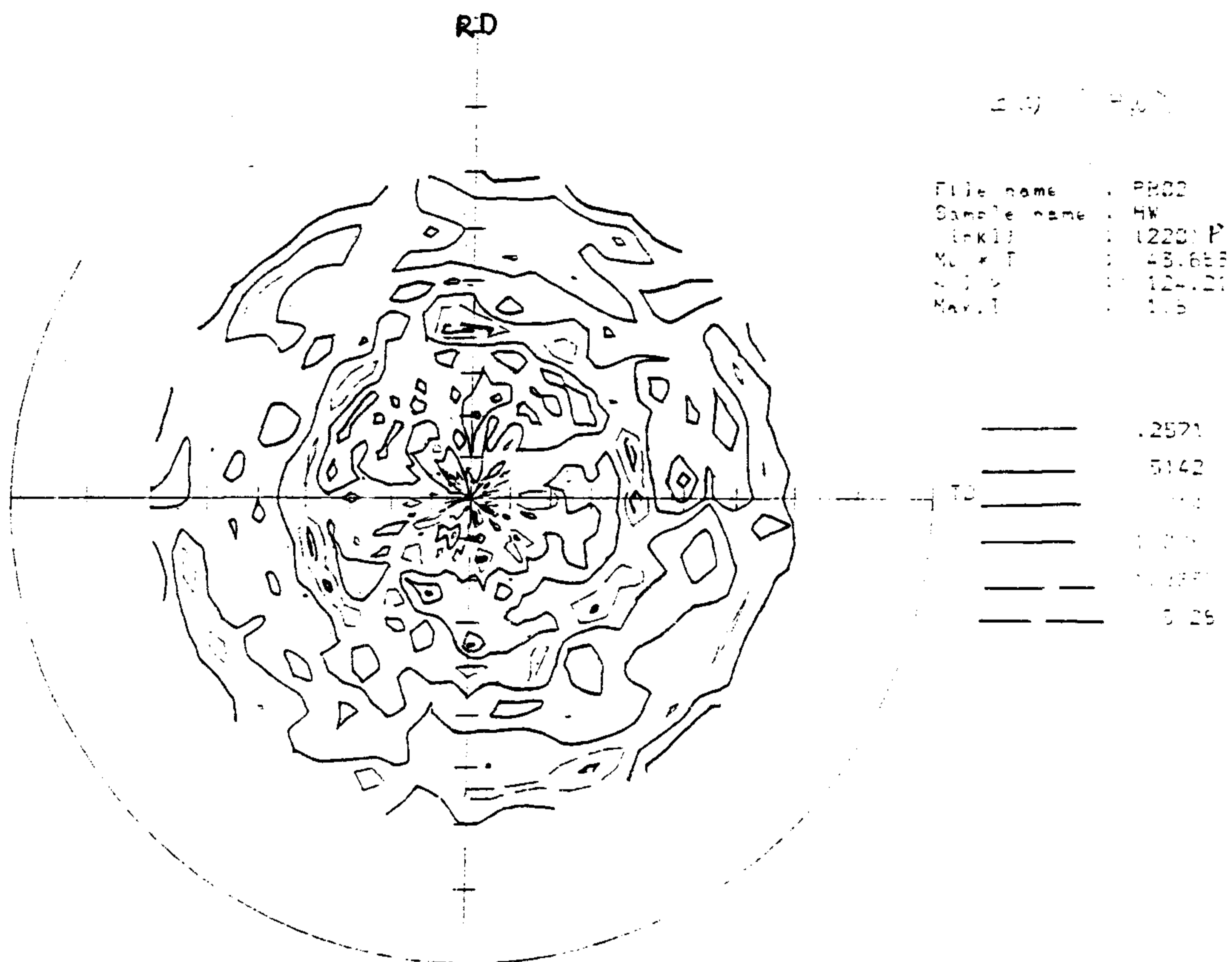


그림 45. 750°C에서 1시간 열처리한 시편에서 냉각중에 생성된 ϵ 의 (101) ϵ 대한 pole figure

조절 (self-accommodation) 형태로 생기게 된다. 그림 44는 12개 variants에 대한 최대 인장과 압축 방향을 나타낸 stereographic projection이고 그 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9 각 variant의 최대인장 및 수축방향

variants	Tension			Compression		
1	0.1196	0.1196	0.9856	$\overline{0.6969}$	$\overline{0.6969}$	0.1693
2	0.9856	0.1196	0.1196	$\overline{0.1693}$	0.6969	0.6969
3	0.1196	0.9856	0.1196	0.6969	$\overline{0.1693}$	0.6969
4	0.6969	$\overline{0.6969}$	0.1693	$\overline{0.1196}$	0.1196	0.9856
5	$\overline{0.6969}$	$\overline{0.1693}$	0.6969	$\overline{0.1196}$	0.9856	0.1196
6	0.1693	0.6969	0.6969	$\overline{0.9856}$	0.1196	0.1196
7	$\overline{0.1196}$	$\overline{0.1196}$	0.9856	0.6969	0.6969	0.1693
8	$\overline{0.9856}$	$\overline{0.1196}$	0.1196	0.1693	$\overline{0.6969}$	0.6969
9	$\overline{0.1196}$	$\overline{0.9856}$	0.1196	$\overline{0.6969}$	0.1693	0.6969
10	$\overline{0.6969}$	0.6969	0.1693	0.1196	$\overline{0.1196}$	0.9856
11	0.6969	0.1693	0.6969	0.1196	$\overline{0.9856}$	0.1196
12	$\overline{0.1693}$	$\overline{0.6969}$	0.6969	0.9856	$\overline{0.1196}$	0.1196

$[001]_r$ 에 대해서 계산해 보면 인장방향은 $[0\ 0\ 5.5758]_r$ 이 되며 압축방향 역시 $[0\ 0\ 5.5758]_\epsilon$ 이 되어 결국 형상변화가 없게 됨을 알 수 있다.

그림 45는 750°C 에서 1시간 열처리한 시편에서 냉각중에 생 각된 ϵ 의 $(101)_\epsilon$ 에 대한 pole figure이다. 이 그림을 보면 ϵ 의 $(101)_\epsilon$ 은 모든 방향에 대해서 균일하게 분포되어 있어 우선방위를

갖지 않음을 알수 있다. 즉 냉각에 의해서 생성된 ϵ 은 자기조절 식으로 생성되어 냉각중에 형상변화가 수반되지 않는다.

이에 반하여 응력에 의해서 생성되는 ϵ 은 응력방향에 유리한 variants가 우선적으로 생성된다. 그림 46은 630°C 에서 1시간 열처리 한 시편을 3% 인장변형 시킨후 ϵ 의 $(101)_{\epsilon}$ 에 대한 pole figure로 ϵ 이 작은 변형에 의해서 방향성을 갖는 것을 알 수 있다. 이 pole figure를 이용해서 stereographic projection을 그려보면 그림 47과 같이 인장방향은 $(001)_{\epsilon}$ 과 $(120)_{\epsilon}$ 면에 45도가 된다. ($[211]_{\epsilon}$ 에 가깝다.) 따라서 인장변형시 'T'방향이 인장응력 방향과 일치되도록 ϵ 마르텐사이트가 형성되는 경향을 나타내게 된다. 즉 하나의 r 상의 결정입자내에 ϵ 이 12개의 variants로 생길 수 있으나 인장응력이 가해지면 그림 43의 'T' 방향과 인장방향에 제일 가까운 variant가 우선적으로 생긴다. 그렇게 되면 $r \rightarrow \epsilon$ 상변태가 외부의 인장응력에 가장 적절하게 대응 할 수 있는 방법이다.

'T'방향은 $[001]_{\epsilon}$ 과 $[120]_{\epsilon}$ 방향이 이루는 면위에 있으며 존재하며 $[120]_{\epsilon}$ 방향과는 45도의 각도를 이루고 있다. 차후에 실험 결과의 해석을 위하여 면지수로 바꾸어 보면 $[111]_{\epsilon}$ 은 $(001)_{\epsilon}$ 에 $[120]_{\epsilon}$ 은 $(210)_{\epsilon}$ 에 각각 수직이 된다.

이 결과를 이용하여 인장변형된 시편에서 ϵ 의 우선방위를 찾아보면 그림 47과 같다. 'T'방향은 $(001)_{\epsilon}$ 과 45도, 또한 $(120)_{\epsilon}$ 과 45도를 이루고 있어 그림 43에서 예견한 결과와 잘 일치하고 있다.

이와 같은 결과를 이용하여 변형응력방향을 고려하면 형상기

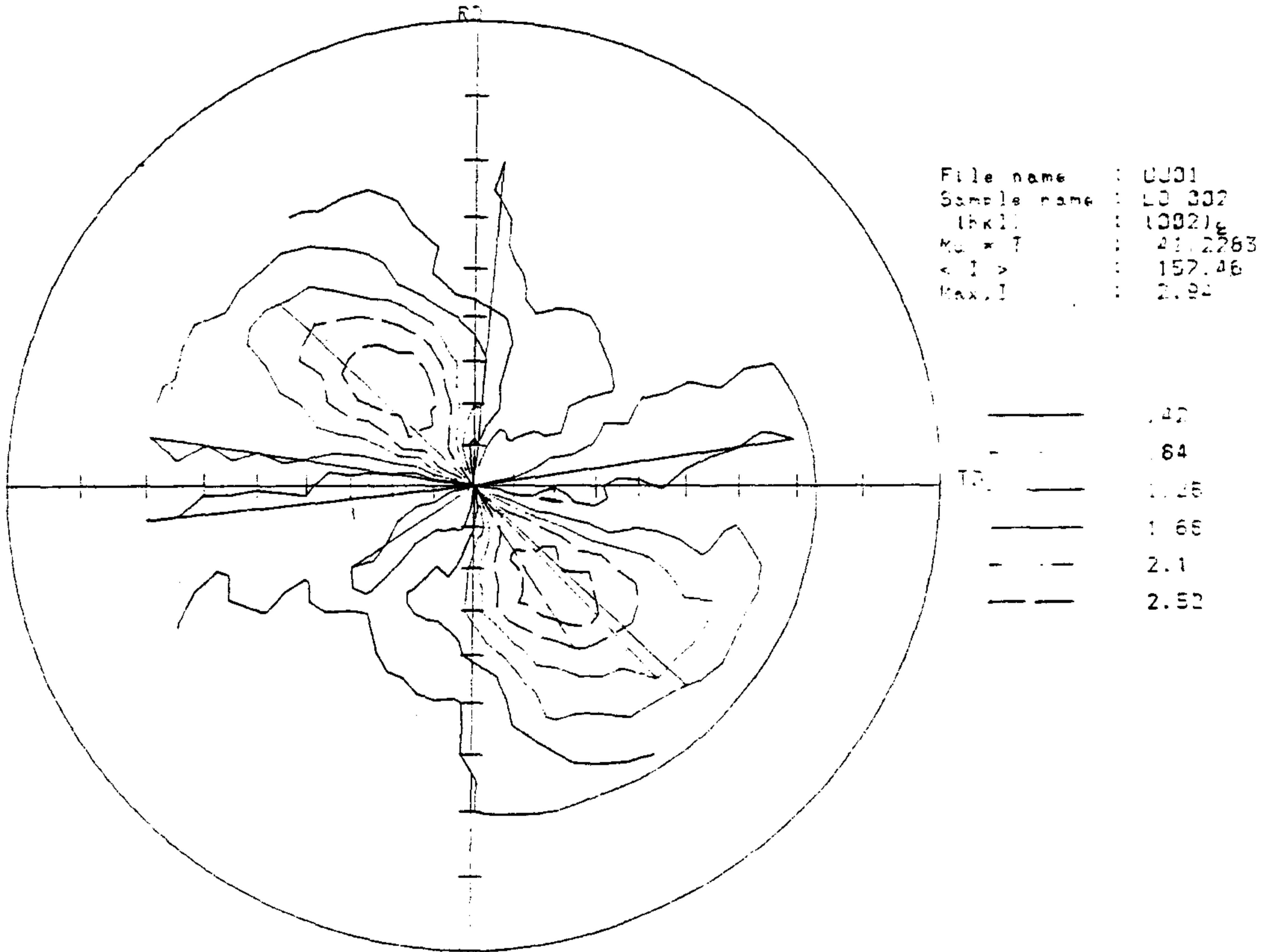


그림 46. 630°C에서 1시간 열처리 한 시편을 3% 인장변형 시킨 후 ϵ 의 (101) ϵ 에 대한 pole figure

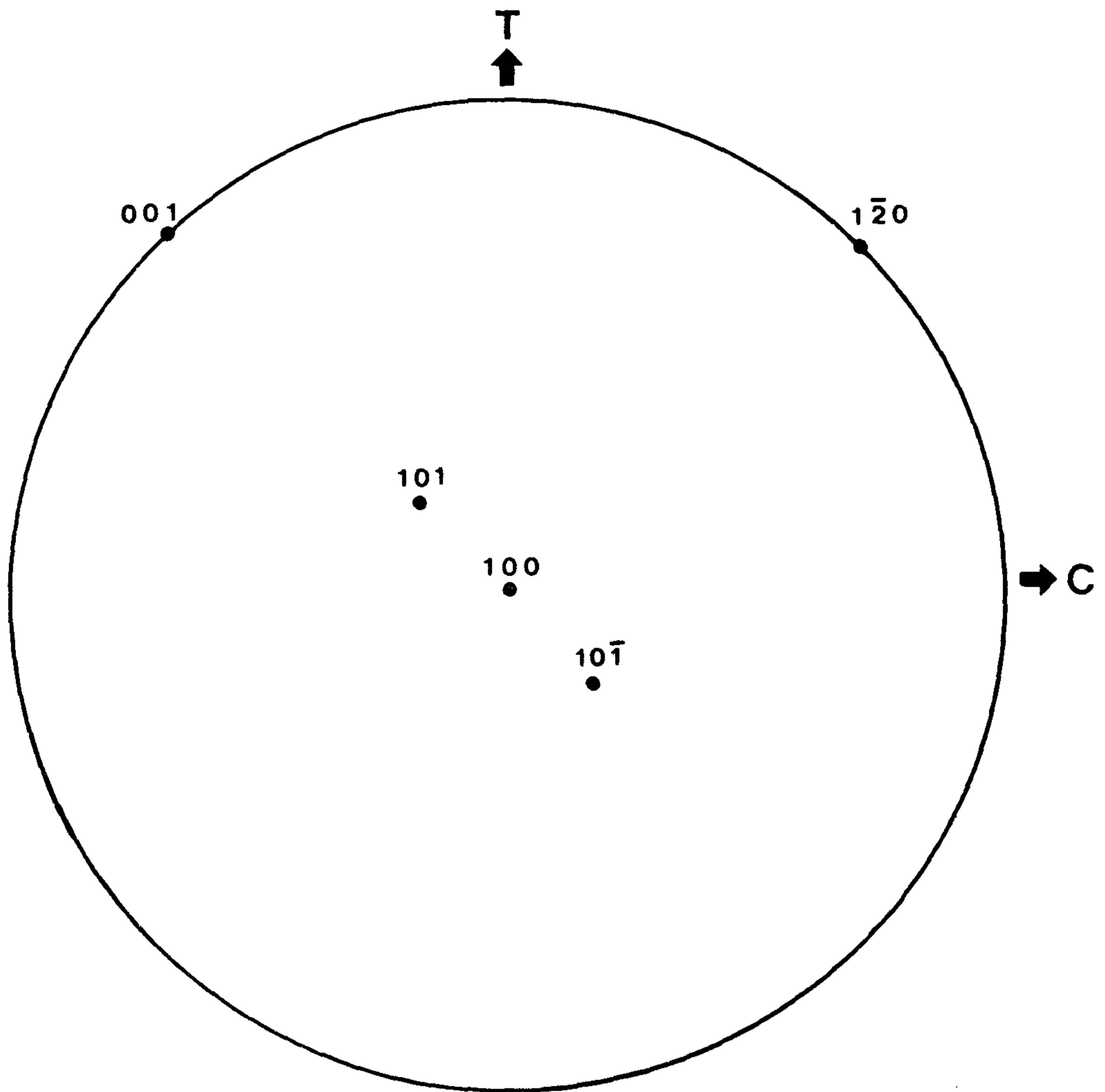


그림 47. 인장변형된 시편에서 ϵ 의 우선방위

역효과가 개선될 것으로 생각된다. 단결정의 경우 표1에서 보는 바와같이 최대 변형방향인 $[0.1196 \ 0.1196 \ 0.9856]r$ 나 $[0.6969 \ 0.6969 \ 0.1693]r$ 으로 변형시키면 더 좋은 형상기억효과가 기대된다. 실제의 예로 Sato²⁻⁴⁾는 단결정에서 $[441]r$ 방향으로 인장하는 경우 형상기억효과가 우수하다고 하였는데 이는 $[0.6969 \ 0.6969 \ 0.1693]r$ 과 거의 같은 방향이다. 다결정의 경우에는 냉간가공등을 통하여 집합조직을 만들어 이와같은 방법으로 변형시키면 좋은 결과가 기대된다.

제 2 절 변태온도 및 거동

한편 응력에 의해서 생성된 응력유기 ϵ 마르텐사이트 및 냉각에 의해서 생성된 열적 ϵ 마르텐사이트의 역변태온도와 변태거동은 다르다. 즉 냉각에 의한 ϵ 과 변형에 의한 ϵ 의 결정구조나 격자상수는 같으나 배열이 다르기 때문에 변태온도에 영향을 미치게 된다. Ni-Ti 합금의 경우에도 자기조절식(self-accommodation) 형태의 마르텐사이트와 응력에 의해서 재배열된 마르텐사이트의 역변태온도가 다르게 나타나고 있다.

이 두가지 형태의 ϵ 마르텐사이트의 역변태거동을 조사하기 위하여 Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co (X=3,4,5,6%)로 해서 Si함량을 변화시킨 합금을 이용하였다. 이 합금들을 800°C에서 1시간 열처리한 다음 상온으로 냉각시키면 ϵ 이 형성되는데 이를 다시 가열시키면서 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 역변태온도를 측정하였다. $\epsilon \rightarrow \gamma$ 역변태시 부피팽창이 동반되므

로 As에 도달하면 팽창이 일어나게 되고 Af에 도달하면 단순한 열팽창에 의해서 길이가 증가하게 된다. 또한 냉각시 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태시에는 부피수축이 일어나므로 이를 이용하여 Ms도 측정하였다. TMA로 측정한 길이변화 vs 온도 곡선은 그림 48과 같으며 여기에서 얻은 As와 Af는 표10에 정리하였다.

표 10 Thermal ϵ martensite의 변태온도(Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co)

Alloy No.	As (ϵ_{th})	Af (ϵ_{th})	Af-As	Ms (ϵ_{th})
A	206	222	16	149
B	204	223	19	152
C	206	221	15	150
D	205	222	17	146

*A,B,C,D는 각각 3,4,5,6% Si임

이 표를 보면 Si의 함량에 관계없이 역변태는 205°C에서 시작하여 220°C정도로 나타나있어 Si이 Ms온도에도 그다지 영향을 주지않고 있음을 알 수 있다. 변태온도구간(Af-As) 역시 큰 차이가 없이 17°C 정도의 구간에서 변태가 종료 되고 있다.

한편 응력에 의해서 생성된 ϵ 마르텐사이트의 역변태거동을 측정하기 위해서 3% 인장변형 시킨다음 TMA로 길이변화를 측정하였다. 그결과는 그림 49와 같으며 역변태시의 길이팽창 보다는 형상기억효과에 의한 길이수축이 훨씬 더 크기 때문에 전체적으로]

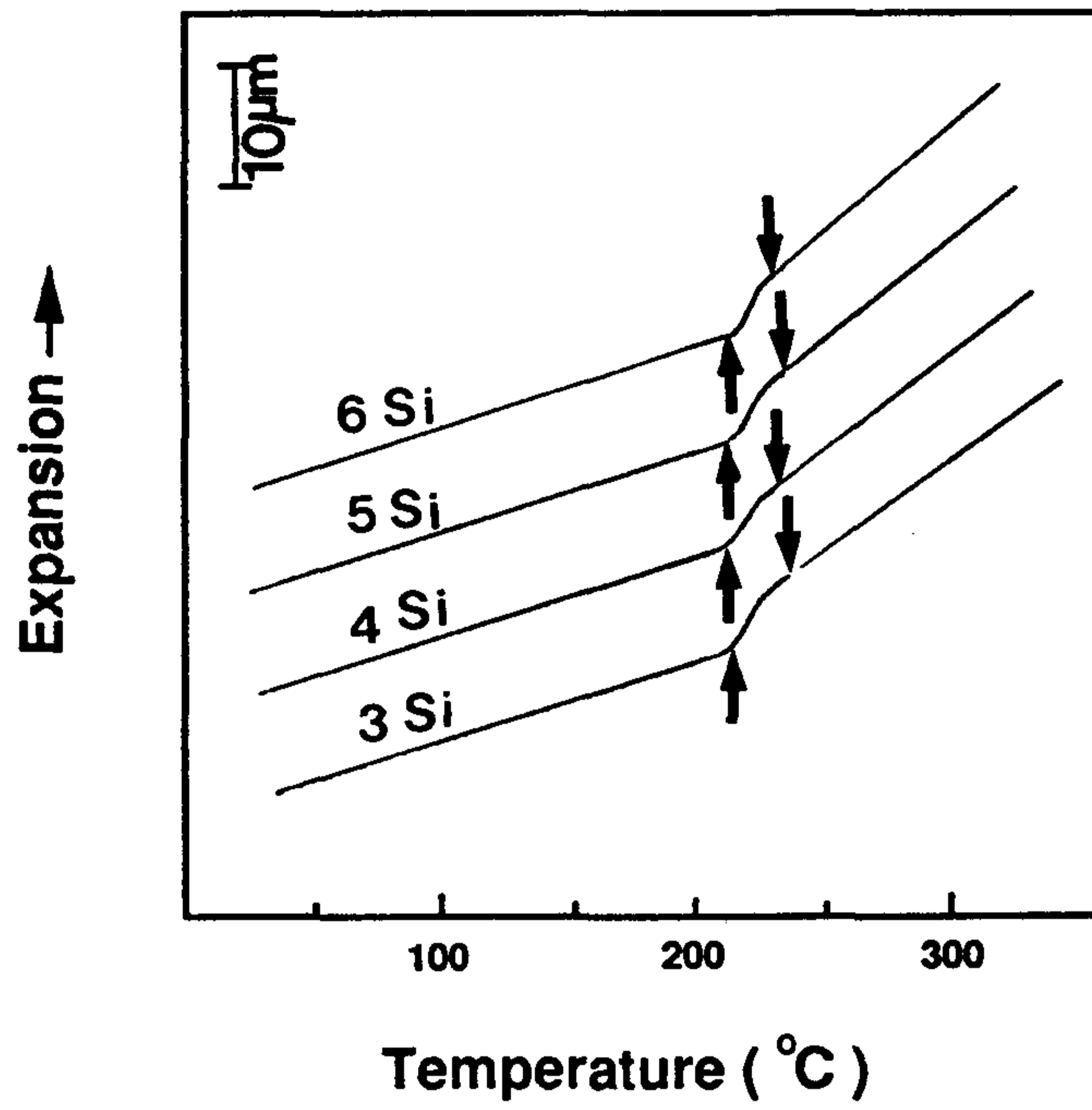


그림 48. TMA로 측정된 길이변화 vs 온도 곡선 (thermal ϵ)

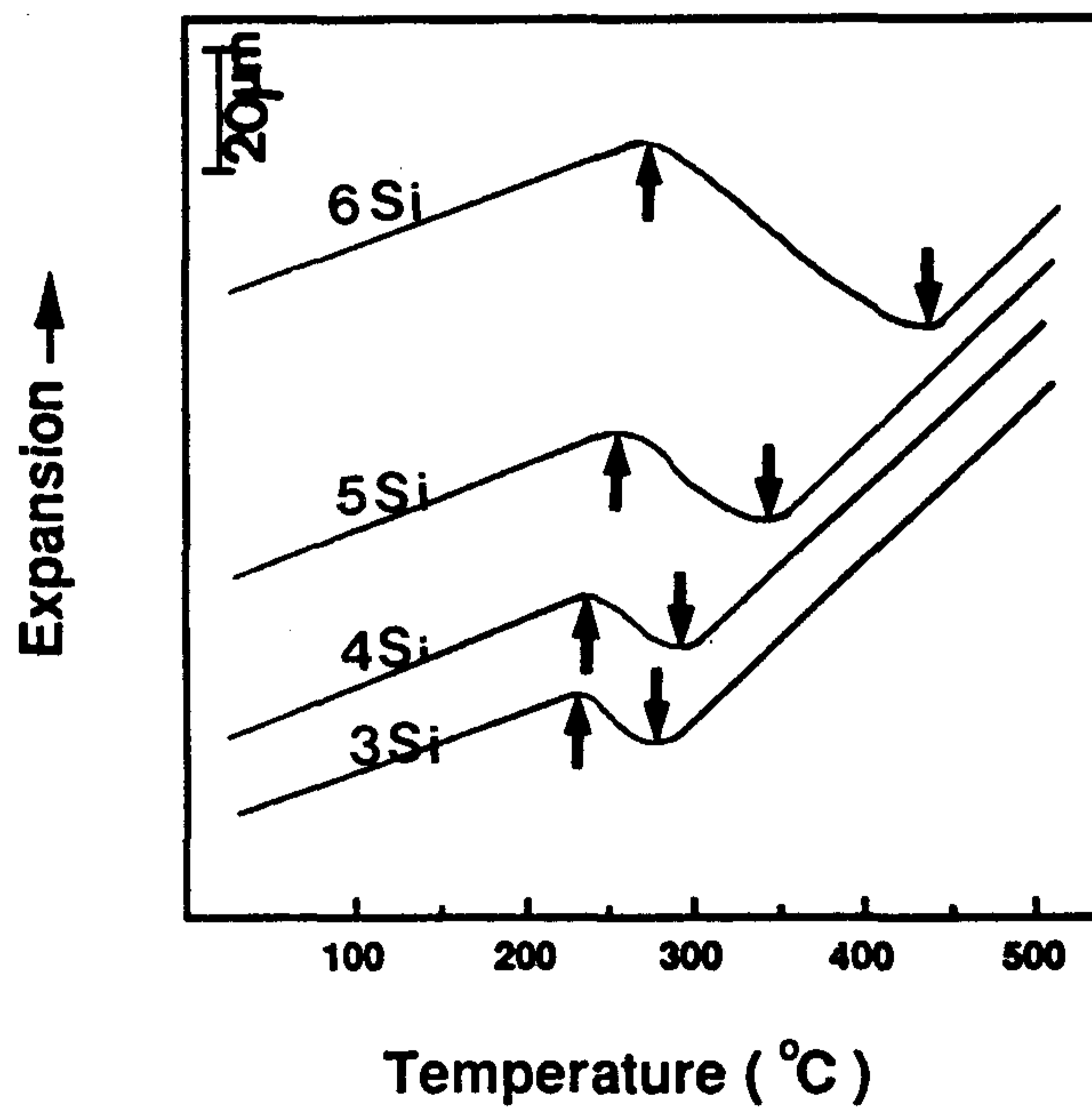


그림 49. TMA로 측정된 길이변화 vs 온도 곡선(stress-induced ϵ)

수축이 나타나게 된다. 여기에서 구한 역변태 온도와 형상회복율은 표11에 나타내었다.

표 11 응력유기 ϵ martensite의 변태온도(Fe-15Mn-X Si-5Cr-5Co)

Alloy No.	As (ϵ_{SIM})	Af (ϵ_{SIM})	Af - As	형상 회복율 (3% 변형시)
A	217	270	53	28
B	220	293	73	42
C	228	326	98	48
D	233	419	186	60

A,B,C,D 는 각각 3,4,5,6% Si임

이 표를 보면 800°C에서 열처리하는 경우 Si의 함량이 커질 수록 형상기억효과가 우수한 것으로 나타났는데 이는 응력유기 ϵ 마르텐사이트의 양이 많아짐을 의미한다. Si의 함량에 따라서 As는 약간 증가하나 Af는 크게 증가하여 변태구간(Af-As)이 크게 넓어지고 있다. 이는 응력유기 ϵ 마르텐사이트의 양과 관계가 있는 것으로 생각된다. 그림 49에서 As에서 Af까지의 기울기가 거의 일정한 것으로 봐서 가열시키는 온도당 역변태되는 ϵ 마르텐사이트의 양은 일정하므로 응력유기 ϵ 이 많으면 Af가 높아지게 된다.

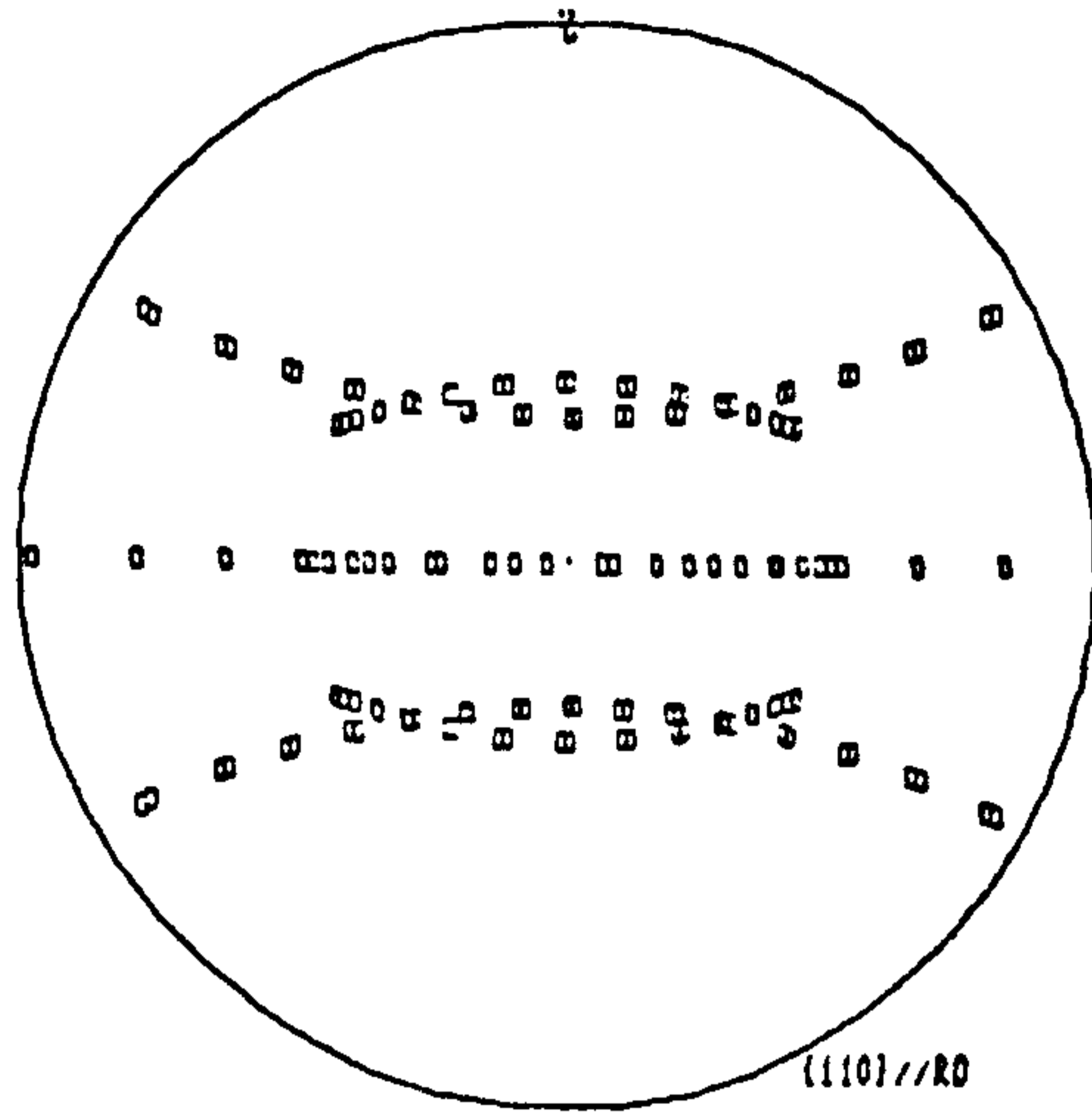
표 10과 표 11을 비교해 보면 응력유기 ϵ 의 역변태 온도가 냉각에 의해 생긴 ϵ 의 그것 보다 훨씬 높은 것으로 나타나는데 이는 전위의 역할에 의한 것으로 생각된다. 냉각시에는 γ 마르텐사이트만 생성되지만 변형시에는 ϵ 뿐만 아니라 전위가 생성되는데 이

전위는 마르텐사이트를 안정시키는 역할을 하기 때문에 변태온도가 상승하게 된다.

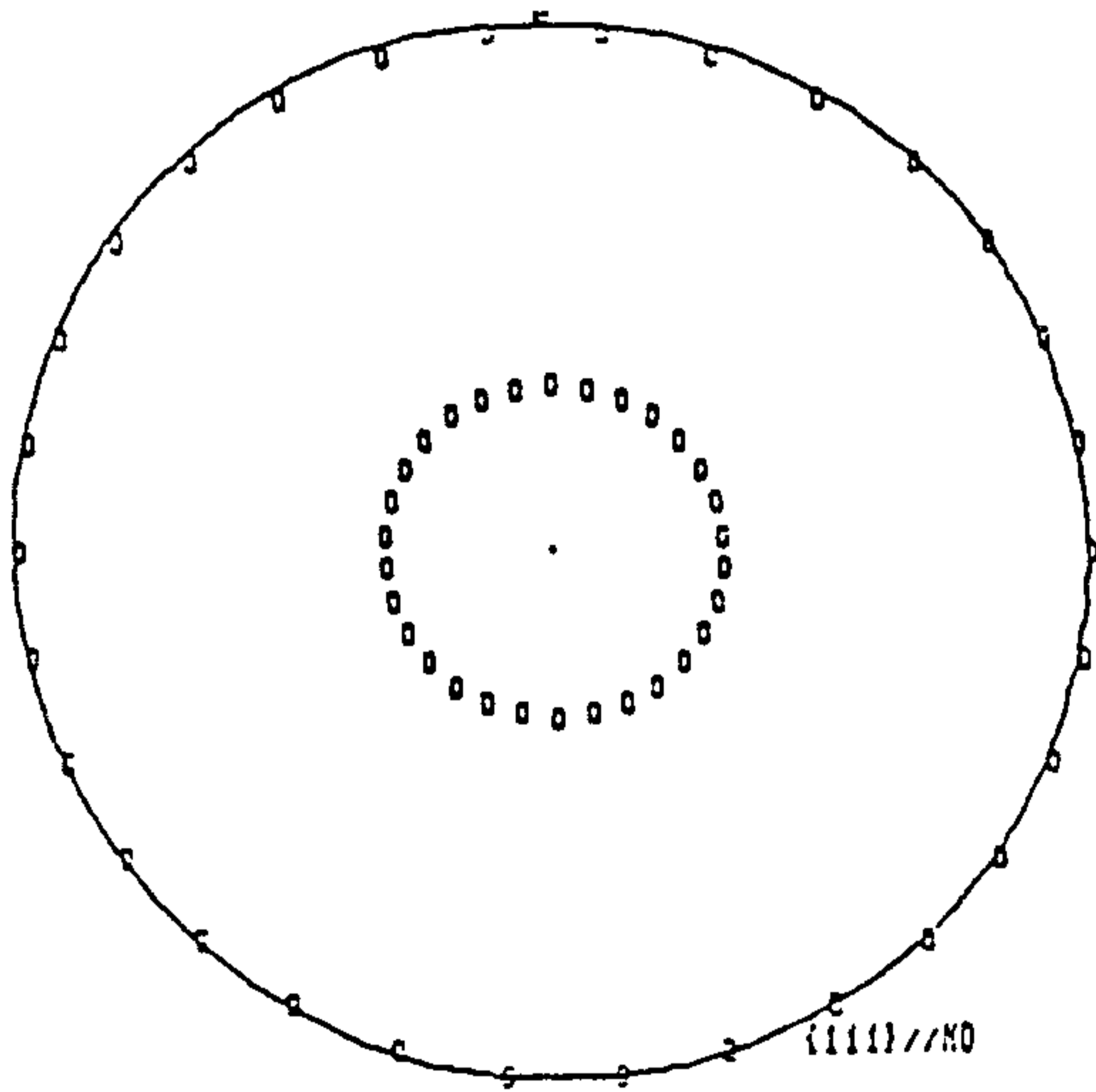
제 3 절 냉간압연 및 열처리에 의한 방향성

저탄소 강판의 압연 집합조직에서 압연방향에 평행하게 $\langle 110 \rangle$ 우선방위가 나타나는데 $\langle 110 \rangle$ RD fiber는 $\{001\}\langle 110 \rangle$, $\{112\}\langle 110 \rangle$, $\{111\}\langle 110 \rangle$, $\{441\}\langle 110 \rangle$, $\{110\}\langle 110 \rangle$ 의 방위들로 이루어지며 압연면에 평행하게 $\{111\}$ 우선방위가 나타나는 $\{111\}$ ND fiber는 $\{111\}\langle 111 \rangle$ 과 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 사이의 방위들로 이루어진다³⁹⁾. 그림 50에서는 저탄소강의 집합조직에 나타나는 이러한 fiber들의 방위와 이상방위들이 $\{110\}$ 극점도에 표시되었다.

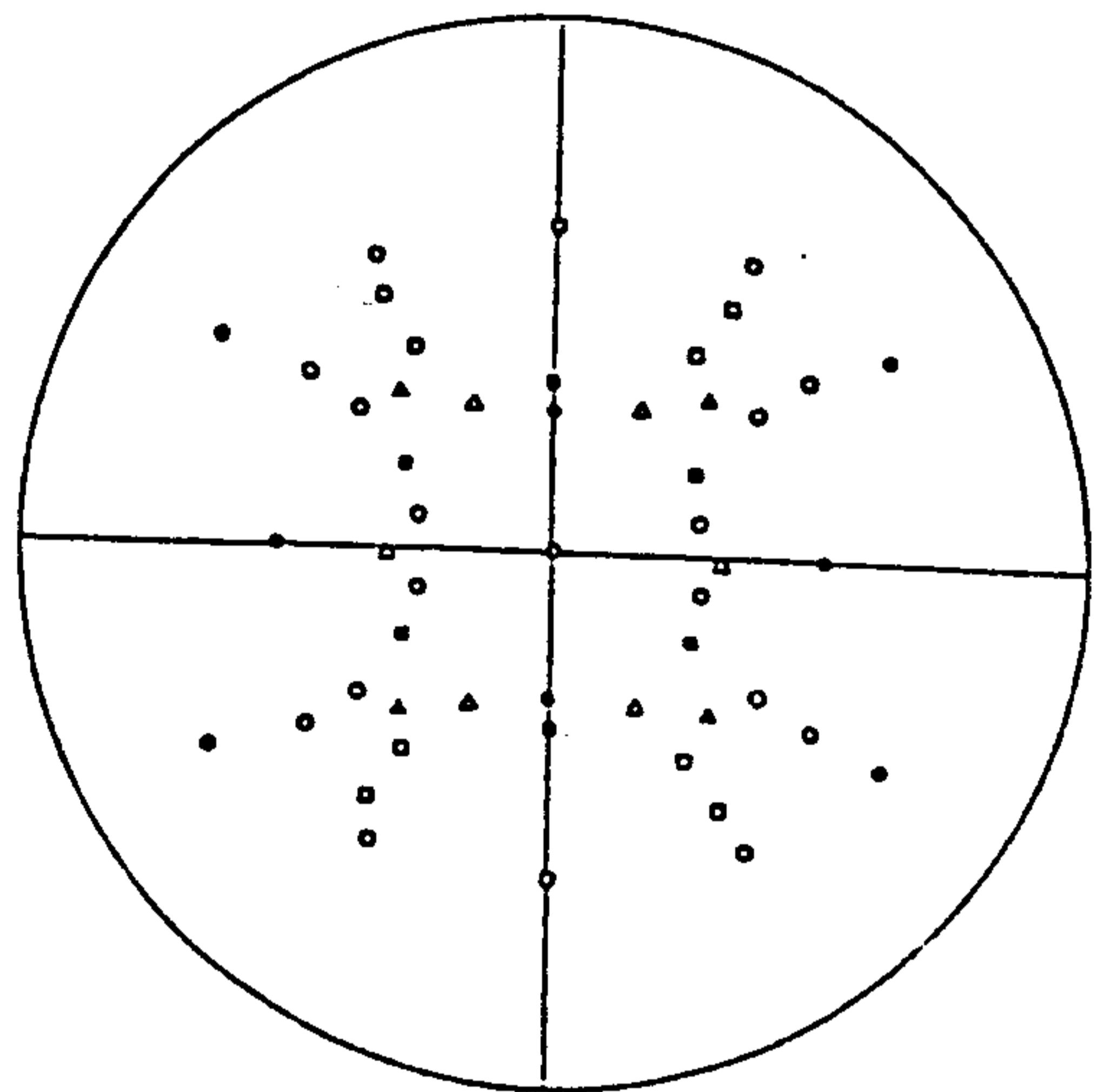
그림 51은 Fe-15Mn-5Cr-3Si 합금을 열간압연후의 $(220)r$ 에 대한 극점도를 나타낸 것이다. 열간압연후의 조직은 fcc인데 이 그림에서 보면 preferred orientation을 갖지 않고 있음을 알수 있다. 이 열간압연재를 냉간압연하게 되면 $r \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 으로 변태하게 되는데 약 50%정도의 냉간압연을 하게 되면 완전히 α' 마르텐사이트로 변태하게 된다. 이 합금을 75% 냉간압연한 다음 측정된 $(110)\alpha'$ 의 극점도는 그림 52에 나타내었다. 이 그림을 해석하면 일반 탄소강에서 흔히 나타나는 $(001)\alpha'$ $[110]\alpha'$ 과 $(112)\alpha'$ $[110]\alpha'$ 의 두개의 preferred orientation⁴⁰⁾을 갖게 된다. 이 냉간압연 판재를 630°C에서 열처리 하면 α' 이 r 로 역변태 되는데 r 의 $(220)r$ 에 대한 pole figure는 그림 53과 같다. 이 결과를 해석해 보면 r 의 preferred



(a)



(b)



\blacktriangle (111) (112) \blacktriangle (001) (110) \bullet (112) (110)
 \circ (110) (001) \blacktriangle (111) (110) \circ (110) (110)
 \bullet Taylor Ori.

(c)

그림 50. 저탄소강의 집합조직에 나타나는 fiber들의 이상방위

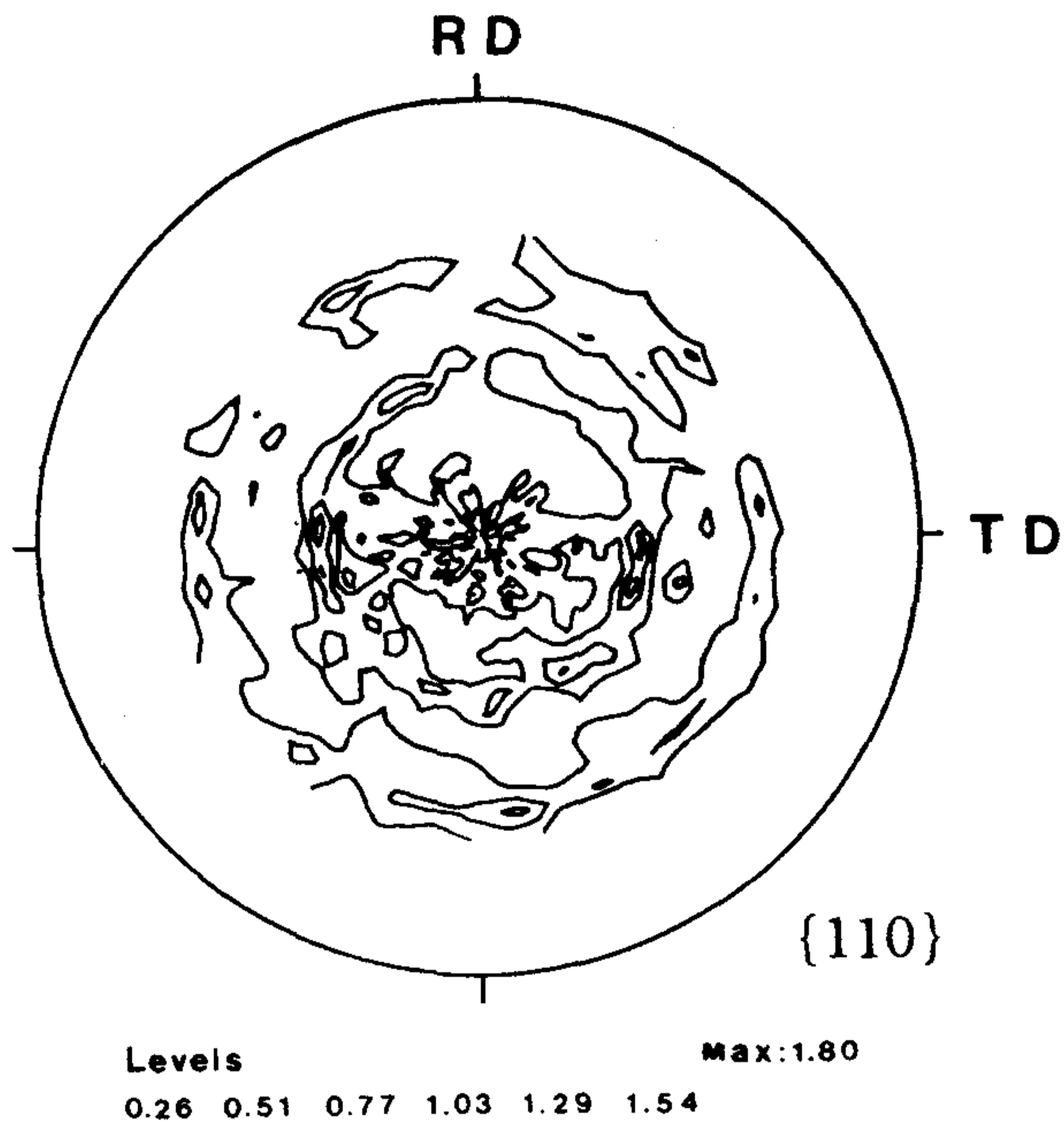


그림 51. Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si 합금의 열간압연후의 (220) r 에 대한 pole figure

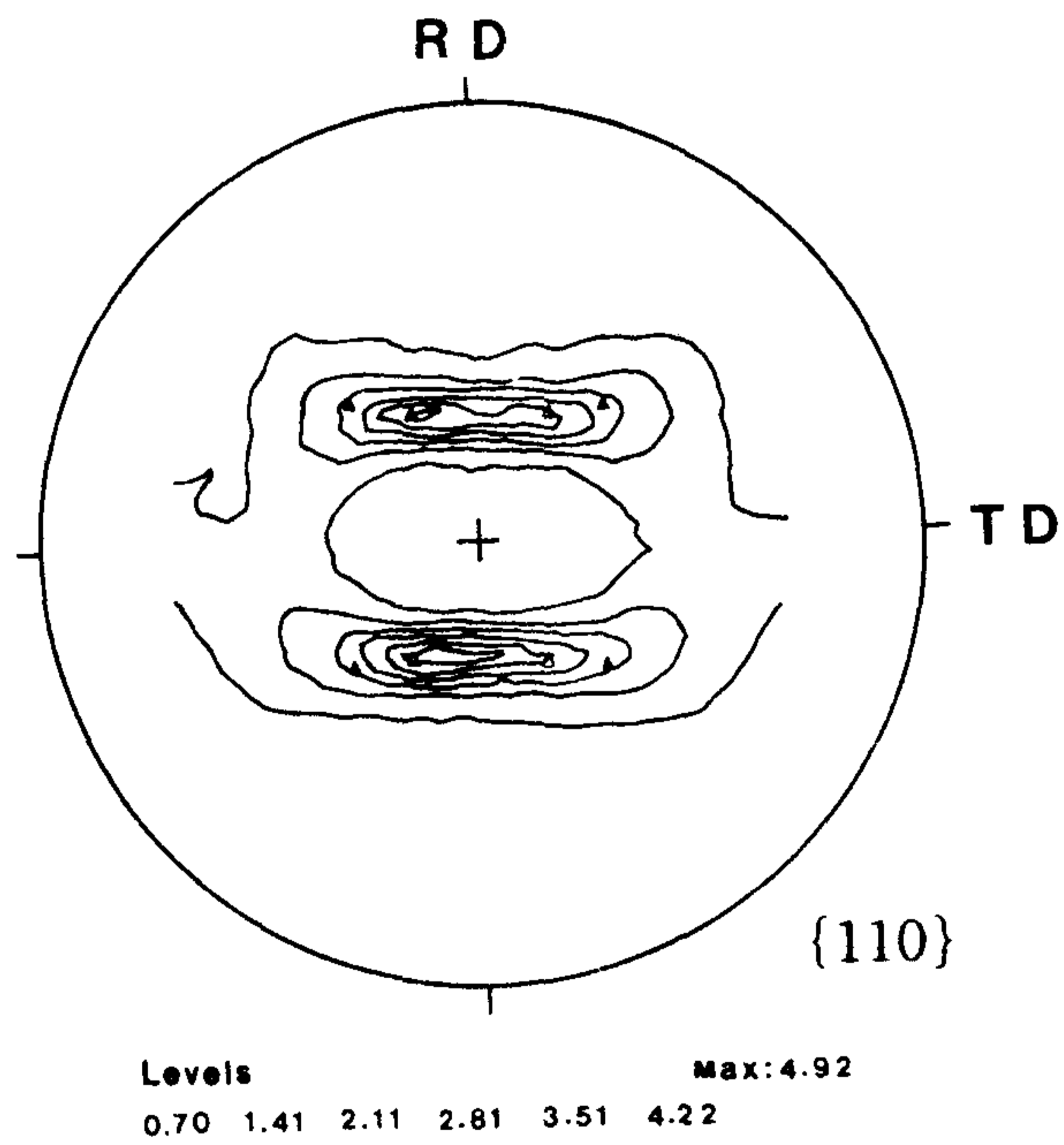


그림 52. Fe-15Mn-5Cr-5Co-3Si 합금의 75% 냉간압연후의 (110) α' 에 대한 pole figure

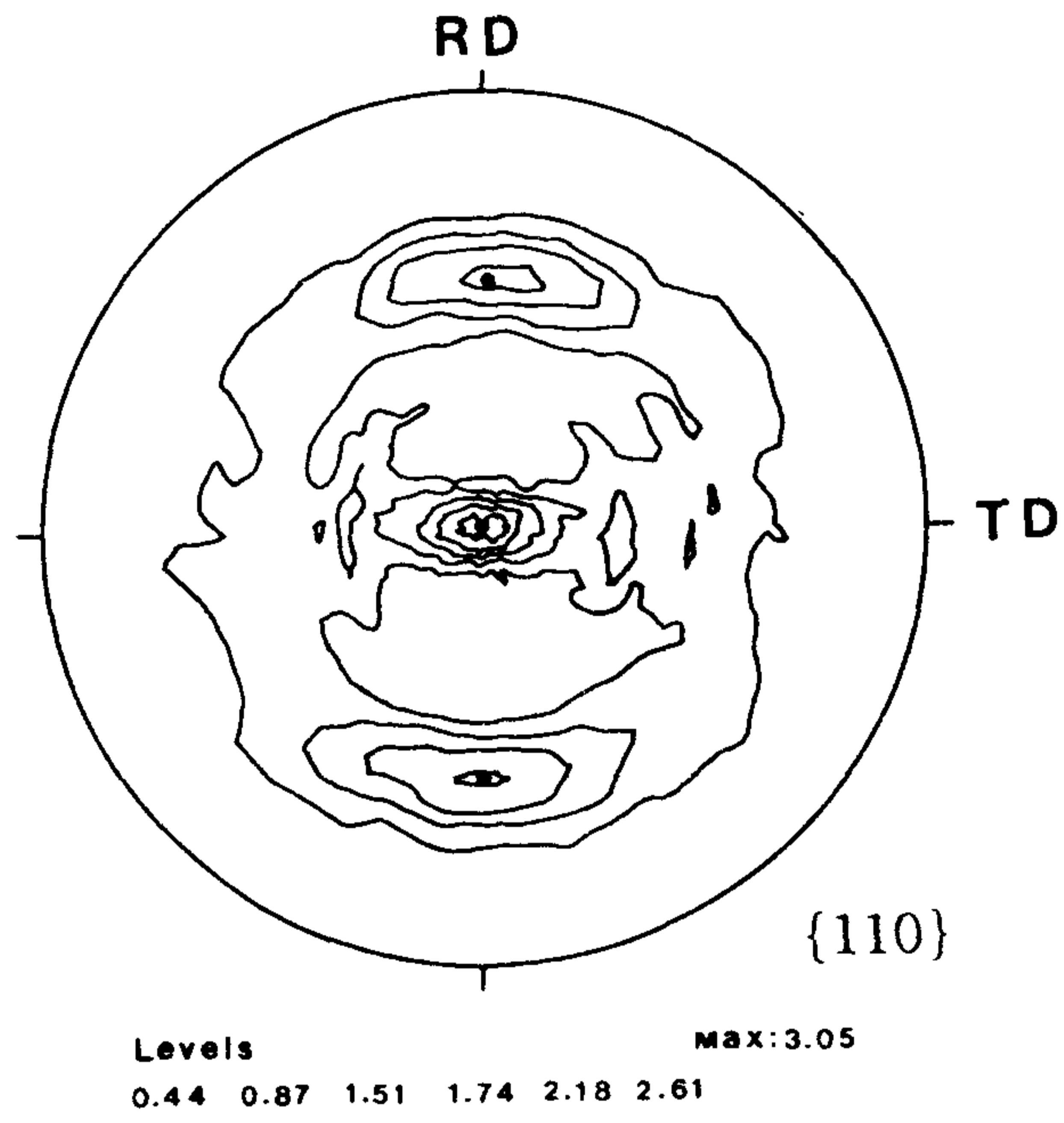


그림 53. 냉간dkq연 및 630°C에서 역변태 시킨 후 $(220)_r$ 에 대한 pole figure

orientation은 fcc금속의 가장 일반적으로 나타나는 방향인 $(110)r$ $[112]r^{41)}$ 이다.

이와같이 역변태에 의해서 preferred orientation이 변화하는 것은 Ito⁴¹⁾등의 연구결과에 의해서 설명이 가능하다. 그에 따르면 오스테나이트 조직을 갖는 Fe-Ni합금을 90% 냉간압연하여 완전히 α 마르텐사이트로 변태시킨후 500°C에서 역변태 시키면 이 오스테나이트의 집합조직은 K-S 관계³⁹⁾와 같은 특정한 방향관계 즉 $(110)\alpha$ $(001)r$, $(111)\alpha$ $(110)r$ 의 관계가 있다고 한다. 역변태 역시 전단변태이며 마르텐사이트 변태의 역방향으로 일어나기 때문에 특별한 방향관계를 유지하게 된다.

제 4 절 변형방향에 따른 형상기억효과

앞의 r 의 preferred orientation과 ϵ 의 방향성을 이용해서 형상기억효과를 향상시킬 수 있다. 냉연후 열처리한 판재는 그림 53과 같은 preferred orientation을 갖고 있는데 가장 기억능력이 우수할 것으로 기대 되는 응력방향인 $[0.6969 \ 0.6969 \ 0.1693]r$ 는 압연방향에 45도인 방향이다.

본 연구에서는 압연방향에 대해서 평행, 45도, 수직방향으로 시편을 채취하여 인장시험한 결과 그림 54와 같은 응력-변형률 곡선을 얻었다. 이 인장곡선에서 얻은 항복강도와 전위의 slip(즉 $(111)r$ 면, $[110]r$ 방향)에 대한 Schmid factor와 $r \rightarrow \epsilon$ 변태에 필요한 부분전위에 대한 Schmid factor를 표 12에 나타내었다.

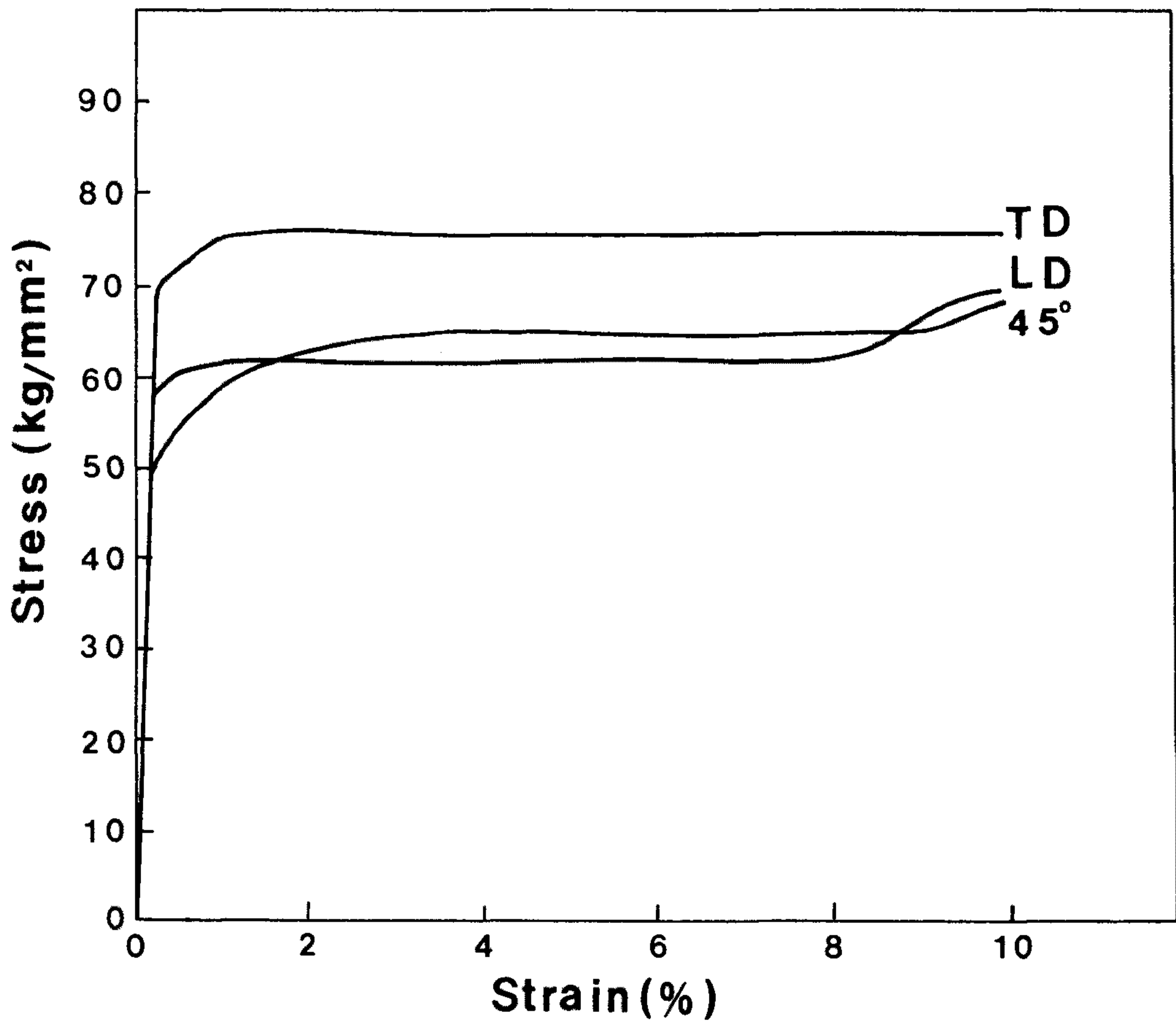


그림 54. 방연방향, 45도 방향 및 압연수직 방향의 인장곡선

표 12 인장방향에 따른 항복점과 Schmid factor

인장 방향	압연 방향 [112]	45도 방향	압연수직방향 [111]
항복점 (kgf/mm ²)	59.9	50.1	69.4
slip system 과 Schmid factor	(111) [101] 0.408	(111) [101] 0.432	(111) [011] 0.272
$r \rightarrow \epsilon$ system 과 Schmid factor	(111) [211] 0.393	(111) [112] 0.500	(111) [112] 0.316

이 표에서 보면 45도 방향의 경우 $r \rightarrow \epsilon$ 변태와 전위의 slip에 대한 Schmid factor가 가장 커서 항복점이 가장 낮으며 90도 방향은 Schmid factor가 가장 낮아서 항복점이 가장 높은 것으로 나타났다. 한편 그림 55는 압연방향에 대해서 응력방향에 따른 형상기억성능을 나타낸 것으로 45도 방향이 가장 우수함을 보여 주고 있다. 이는 두가지 요소에 의해서 설명할 수 있는데 첫째 $r \rightarrow \epsilon$ 변태의 Schmid factor가 전위 slip의 그것 보다 상대적으로 크고 또한 응력방향이 ϵ 의 최대 인장 및 압축방향과 일치하기 때문인 것으로 판단된다.

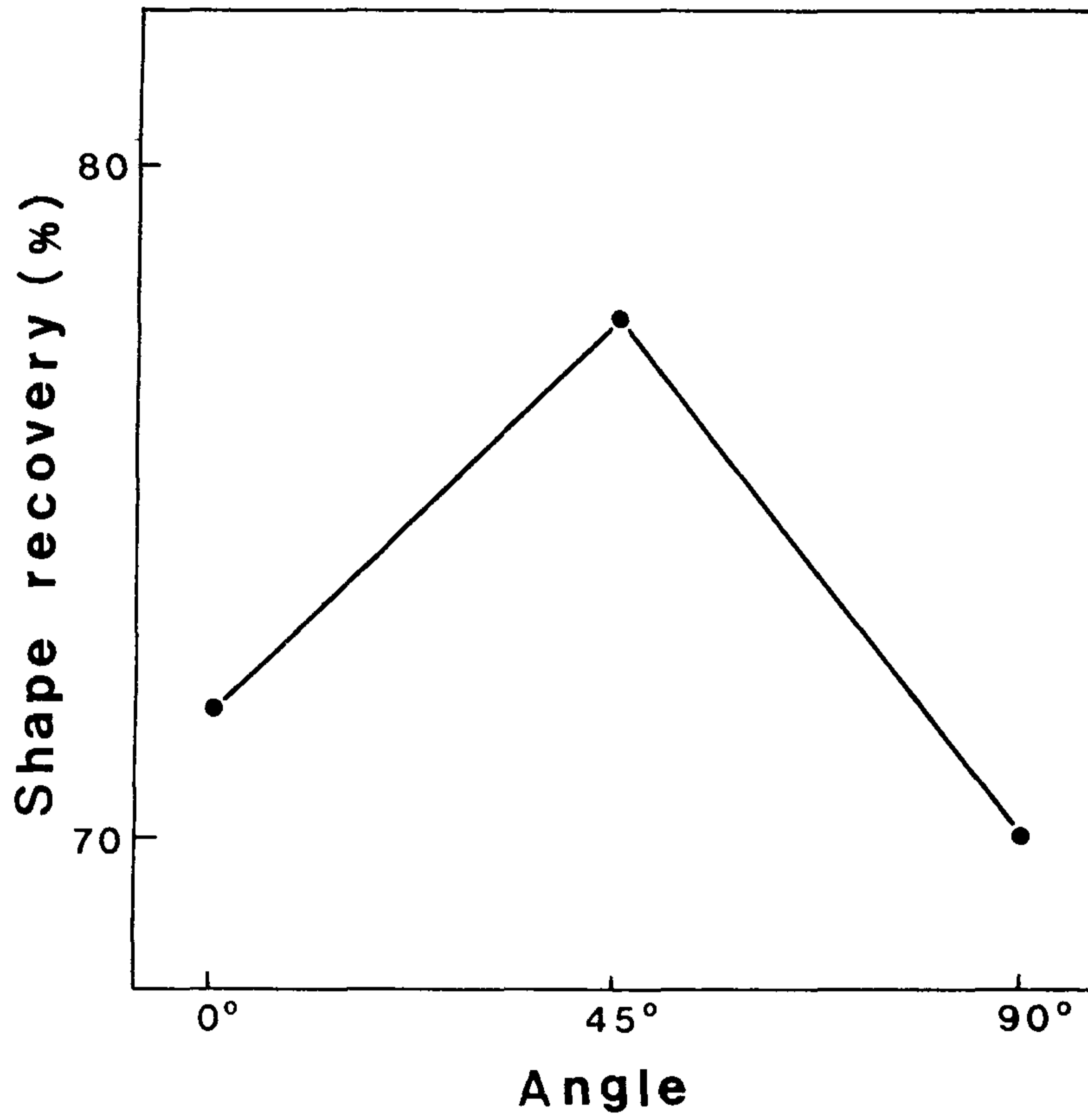


그림 55. 압연방향에 대한 응력방향에 따른 형상기억성능

제 7 장 철기 형상기억합금의 training 효과

철기 형상기억합금을 반복적으로 변형과 회복시키면 기억 성능이 좋아지는데 이를 training 효과라고 한다. 이 training 효과는 Miyazaki 등⁴²⁾이 Ni-Ti계 합금을 Af 이상의 온도에서 인장과 제하를 반복한 결과 stress-induced martensite의 형성에 필요한 응력이 감소한다고 하였으며 이를 training 효과라고 명명하는데서 비롯되었다.

Ni-Ti 합금과 철기 합금에서 training 효과의 의미는 약간 다르다. Ni-Ti 합금을 Af 이상의 온도에서 인장과 제하를 반복하면 변태온도 등의 제반성질이 실제의 사용중에 변하지 않는다는 장점이 있지만 형상기억효과의 상승에는 영향이 없다. 이는 이 합금계가 항상 변형시 완전히 형상기억효과에 유리한 형태로 마르텐사이트가 유기되기 때문이다.

이에 비하여 철기 합금은 응력에 의해서 유기되는 마르텐사이트의 양이 달라지며 이에 의해서 형상기억효과가 크게 달라진다. Matsuda 등⁵⁾은 Fe-30Mn-6Si 합금에서 training 효과를 통하여 형상기억효과를 거의 2배로 향상시킬 수 있음을 제안하였다. 그리고 그 원인은 training 중에 도입된 전위에 의한 모상강화라고 하였다.

본 연구에서는 Fe-15Mn-3Si-5Cr-5C0 합금을 이용하여 training을 통하여 형상기억효과의 증진을 시도하였다. 아울러 training에 의한 형상기억효과의 증진 기구를 여러가지 시험을 통하여 규명하였다.

제 1 절 Training에 의한 형상기억효과

Training 방법으로 다음과 같이 원시편을 냉간압연에 의한 10% 변형과 630°C에서 5분 동안의 가열을 5회 반복하였다.

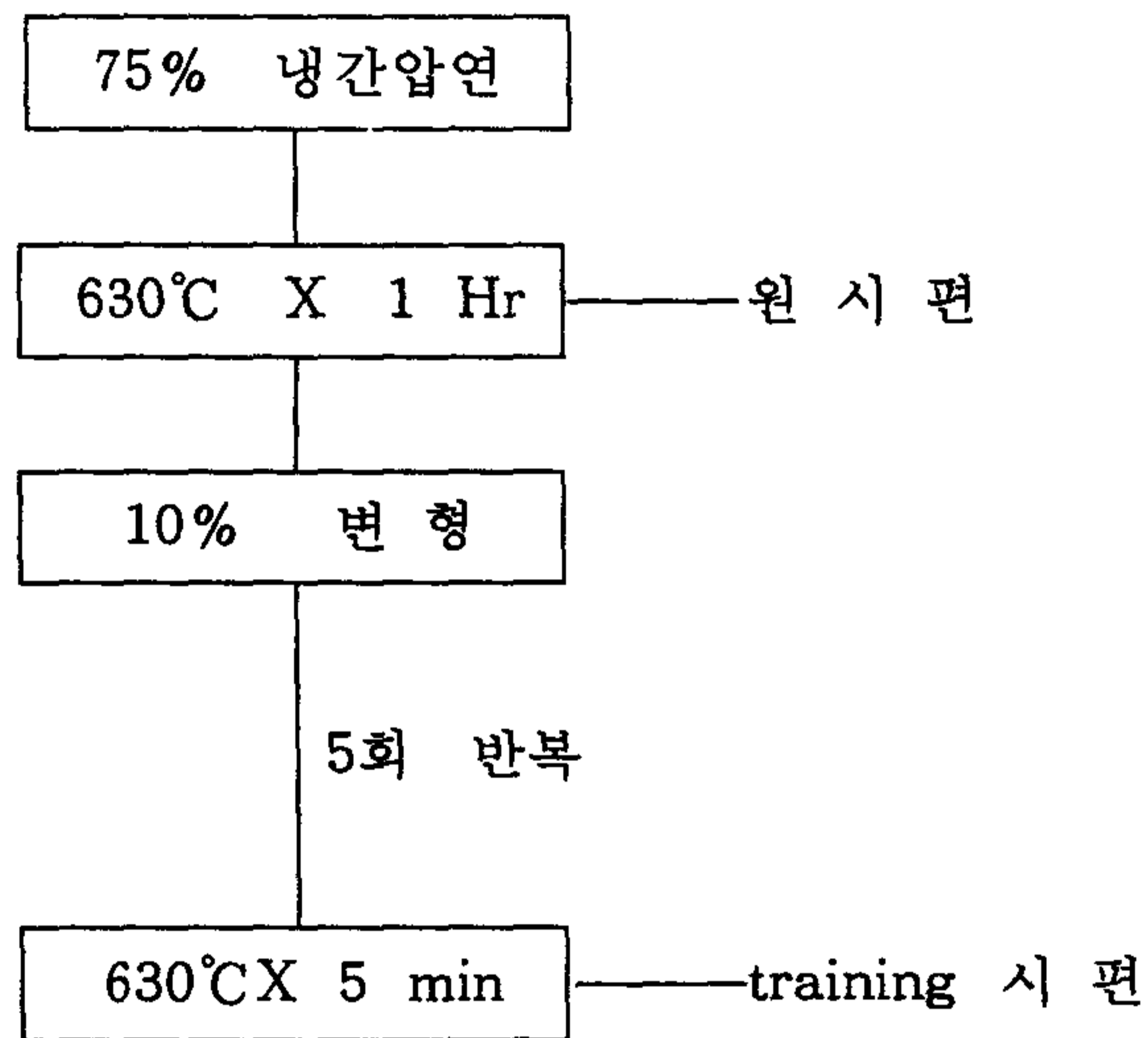


그림 56은 5% 변형시 training 회수에 따른 회복율을 나타낸 것으로 training에 의해서 형상기억효과가 크게 개선되고 있음을 보여주고 있다. 5회의 training을 통하여 최대 5% 변형에 82%의 형상회복율을 나타내고 있다. 이처럼 형상기억효과가 개선되는 이유로는 다음 절에 설명하는 바와 같이 모상강도향상, ϵ 마르텐사이트의 응력유기가 용이해 짐과 α' 마르텐사이트의 생성이 억제되기 때문이다.

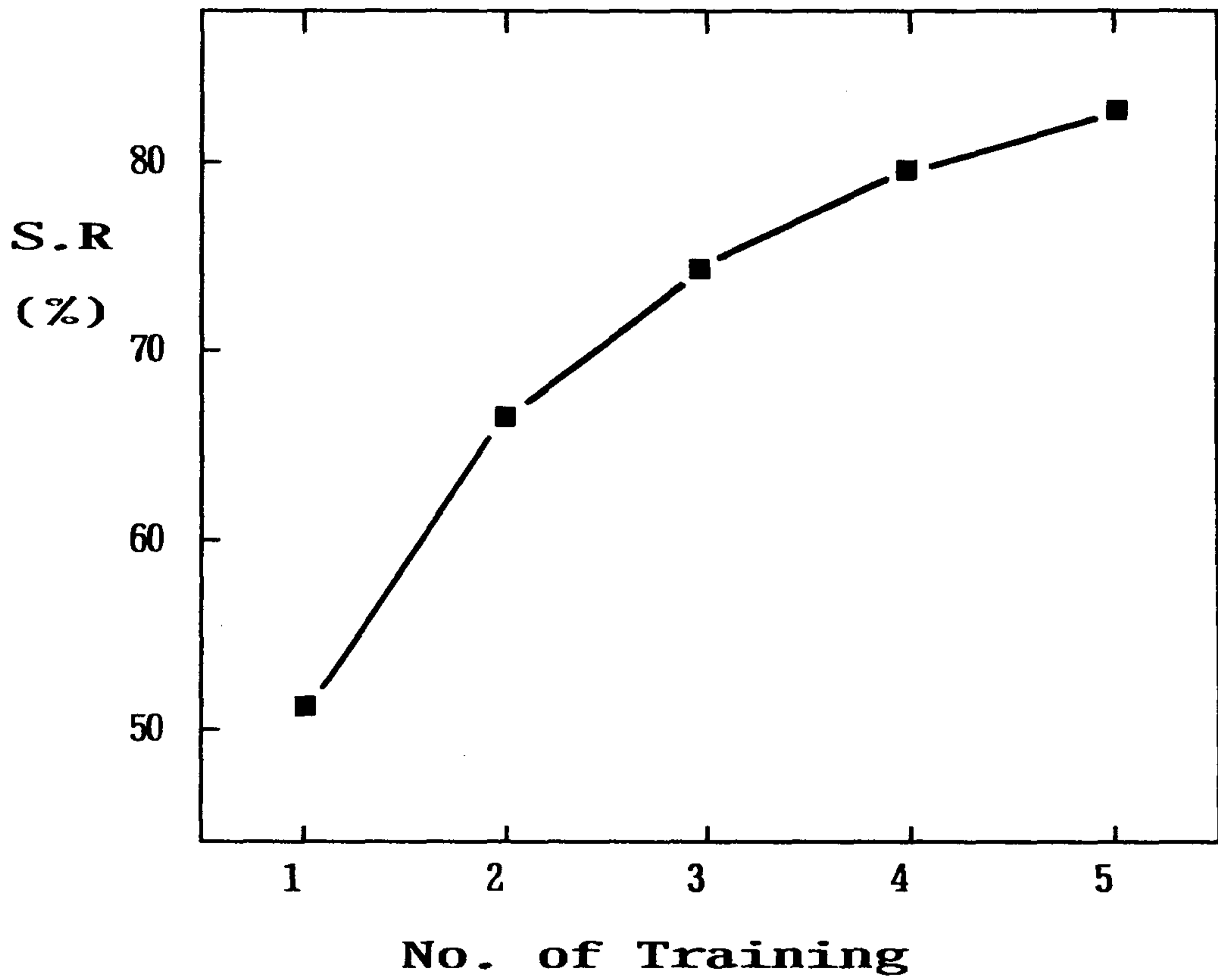


그림 56. 5% 변형시 training 회수에 따른 형상회복율
(S.R : shape recovery)

제 2 절 Training에 의한 형상기억효과 개선 원인

그림 57은 원시편과 5회 training 시킨 시편을 -40°C 에서 200°C 까지 인장해서 얻은 항복강도를 나타낸 것이다. 원시편의 경우 시험온도의 증가에 따라 항복강도가 거의 변화가 없다가 80°C 에서 부터는 감소하게 된다. 시험온도의 상승에 따라 항복강도가 감소하는 것은 변형이 전위에 의해서 일어나고 있음을 의미 하므로 항복강도가 감소하기 시작하는 온도가 Md온도가 된다. 즉 전위의 움직임은 thermally activated process 이므로 온도가 상승하면 쉬어지기 때문이다. Md온도 이하에서는 stress-induced martensite의 형성에 의해서 변형이 일어나므로 형상기억효과를 발현시킬 수 있어 Md온도가 높은것이 바람직하다. Md이하에서는 온도증가에 따라 마르텐사이트의 형성에 필요한 응력이 Clasius-Clapeyron의 원리에 의하여 증가하게 되며 이 응력이 zero로 되는 온도가 Ms가 된다. 다결정의 Ni-Ti나 단결정의 Fe-Si합금에서는 마르텐사이트 형성에 필요한 응력이 온도의 상승에 따라 증가하는 것이 관찰되나 본합금(원소재)에서는 거의 나타나지 않는다.

한편 training처리를 한 시편의 경우에는 마르텐사이트의 유기에 필요한 응력의 온도의존성이 나타나고 있으며 Md가 약 140°C 로 높아져 형상기억효과가 좋아졌음을 알 수 있다.

이 그림으로 부터 training으로 형상기억효과가 개선될 수 있는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째는 모상강화 효과로 Md 이상의 온도에서 training시킨 시료의 경우가 원시편에 비해서

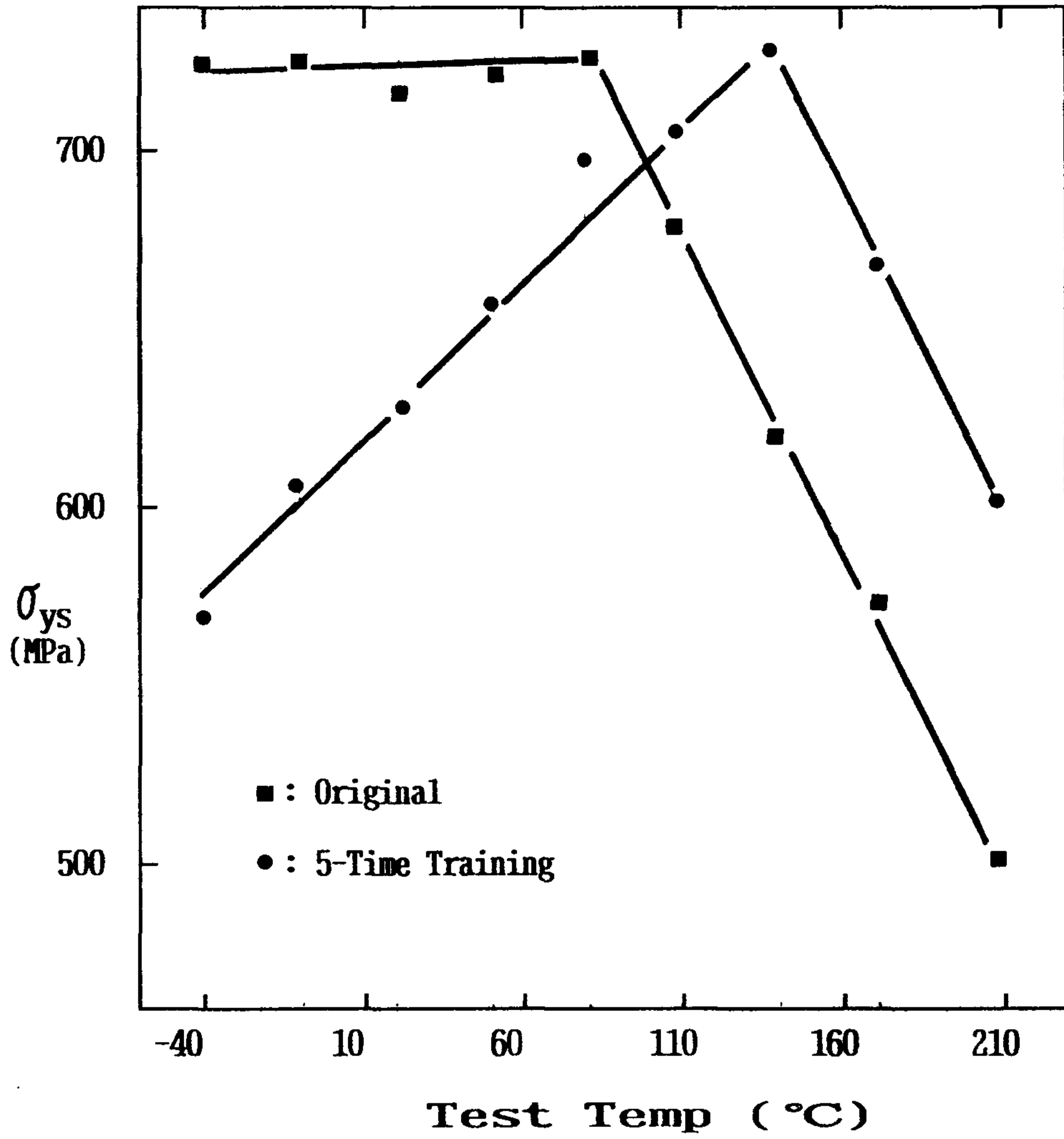
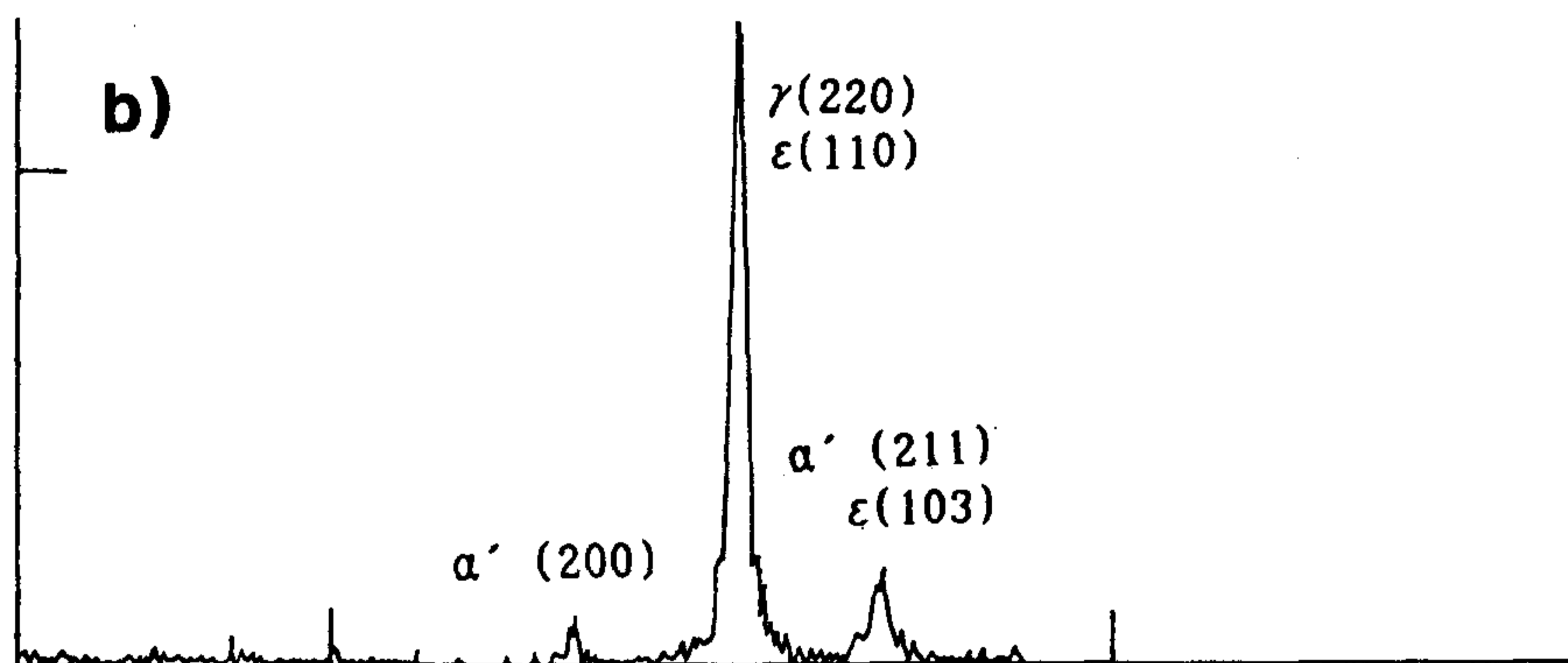
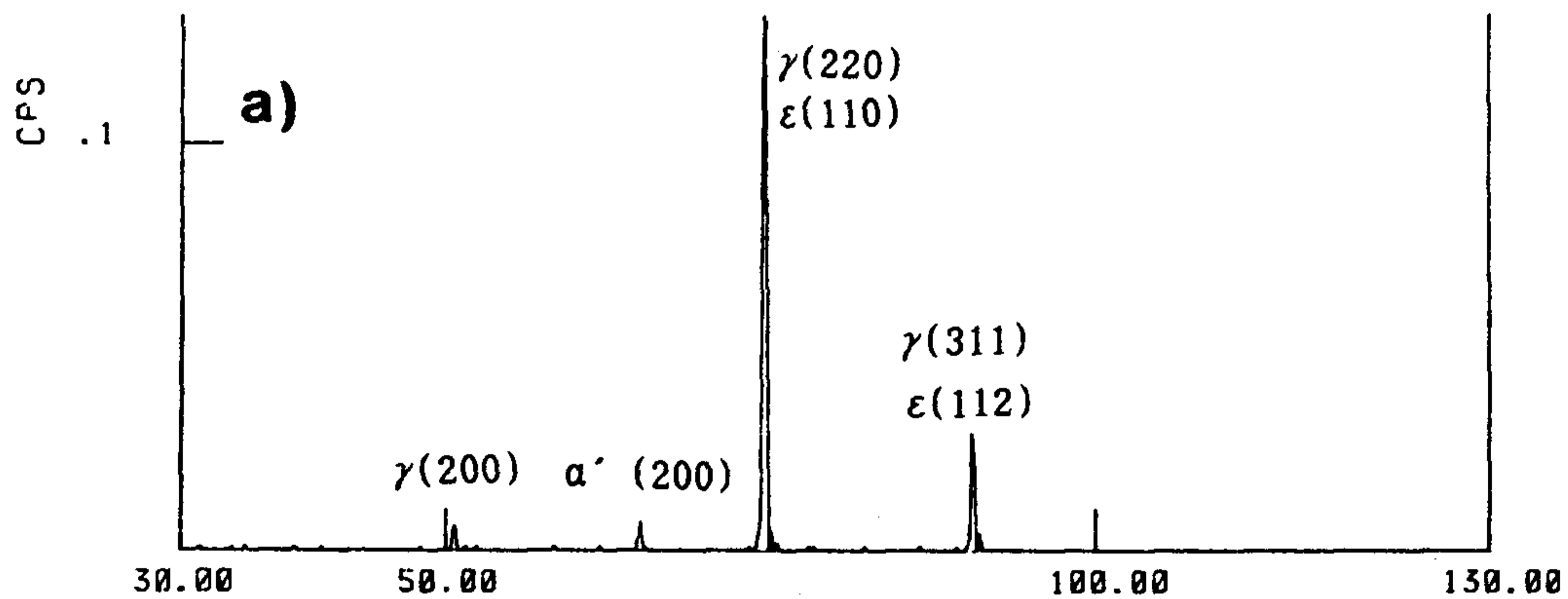


그림 57. 원시편과 5회 training한 시편의 항복응력 vs 온도

항복강도가 100MPa 정도 더 높다. 이는 training 도중에 도입된 전위에 의한 것이다. 둘째로는 Md 이하에서 마르텐사이트의 유기에 필요한 응력이 작아진다는 점이다. 이 역시 training 도중에 도입된 전위나 적층결함이 마르텐사이트의 핵생성을 돕기 때문인 것으로 생각된다.

결국 형상기억효과가 우수하기 위해서는 마르텐사이트의 유기는 쉽고 전위의 움직임은 어려워야 하는데 training은 이 두가지에 유익한 역할을 하기 때문에 형상기억효과를 증진 시킨다.

또한 training이 내부조직에 미치는 영향을 조사하기 위해 원시편과 training시킨 시편을 변형전과 변형후에 X-선 회절시험을 하였다. 그림 58의 (a)와 (b)는 각각 원시편의 변형전과 3% 변형 후 관찰한 X-선 회절상이다. 이 그림에서 변형전에 약간의 α' 마르텐사이트가 존재해 있으며 변형에 의해서 많은양의 α' 마르텐사이트가 생성됨을 알 수 있다. 앞의 5장에서 설명한 바와 같이 변형중에 생기는 α' 마르텐사이트는 형상기억효과에 나쁜 영향을 미치게 된다. 그림 58의 (c)와 (d)는 각각 5회 training후 변형전과 3% 변형후 관찰한 X-선 회절상이다. 이 그림들을 보면 변형전이나 후에도 α' 마르텐사이트가 나타나지 않음을 알 수 있다. 그리고 (d)에서 44.1, 74.7, 91도의 peak는 fcc, hcp 모두 에서 나올 수 있는 peak이나 50.2도는 fcc의 (020)면에만 해당되는 peak로 3% 인장변형에 의해서 이 peak의 강도가 상대적으로 크게 감소되는 것으로 보아서 변형이 fcc \rightarrow hcp의 상변태에 의해서 일어나는 것으로 생각된다. Training후 형상기억효과와 증가는 α' 의 생성억제에도



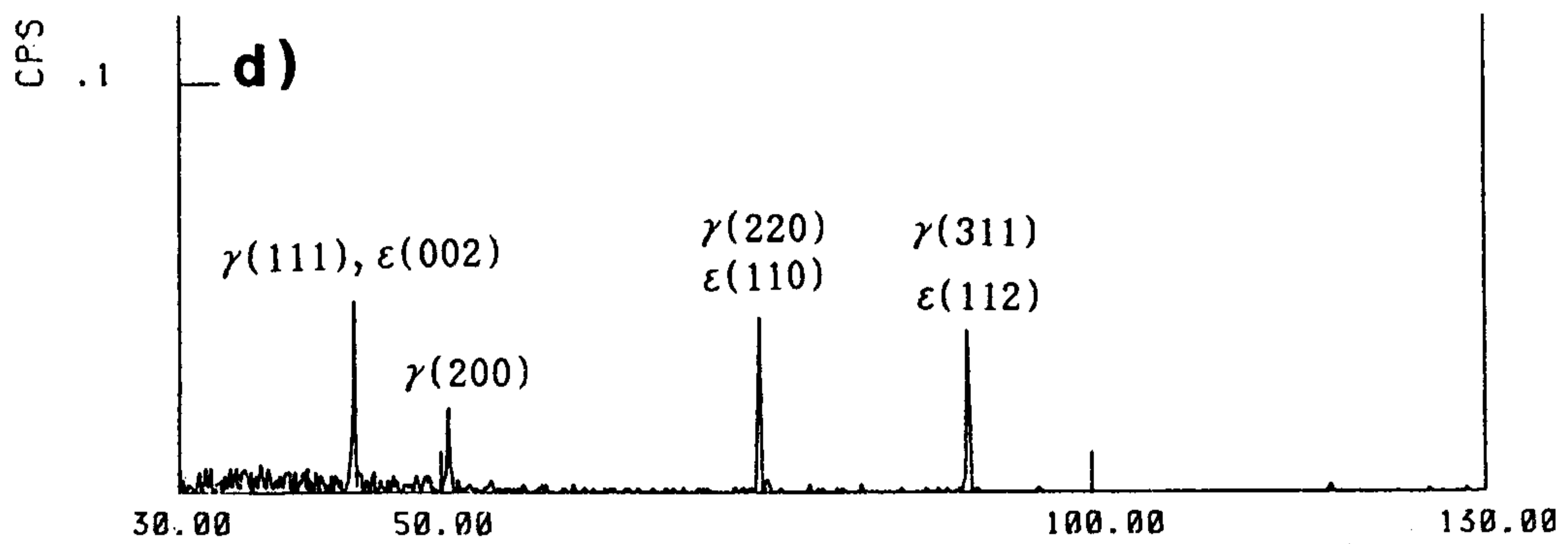
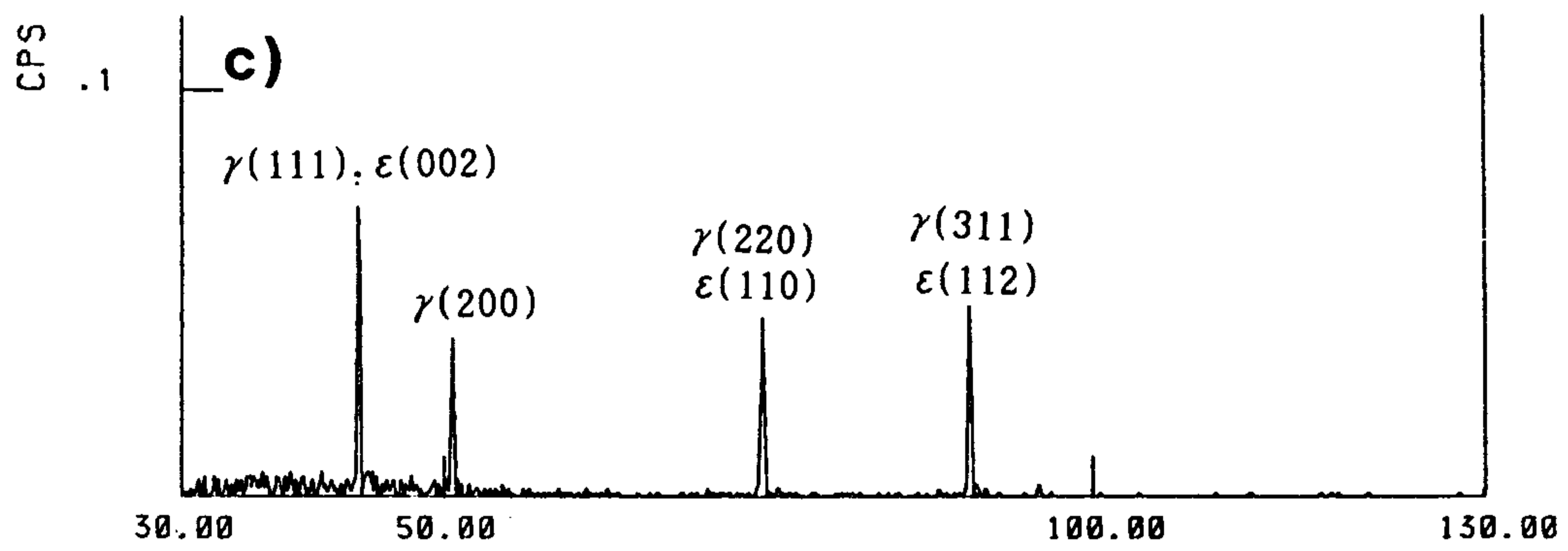


그림 58. 원시편(a), 원시편의 3% 변형후(b), 5회 training 후(c), 3% 변형후 X-선 회절상

기인하는 것으로 나타났다.

이상의 결과로 부터 training의해서 형상기억효과가 향상되는 이유는 모상이 강화되고 ϵ 마르텐사이트의 생성이 용이해 지고, α' 마르텐사이트의 생성이 억제되기 때문이다.

제 8 장 결 론

본 연구는 철기 형상기억합금 개발에 관한 연구의 3개년 과제 중 3차년도에 해당하는 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합금원소 Mn, Cr, Si이 형상기억효과와 냉간가공성에 미치는 영향을 조사하여 Fe-15Mn-3Si-5Cr-5Co 조성의 새로운 합금을 개발하였다.
2. 상기합금을 75% 냉간압연한 후 여러가지 조건으로 열처리한 결과 650°C에서 1시간의 조건이 형상기억효과가 우수한 것으로 나타났다. 그 이상의 열처리온도가 높아지면 결정립 성장으로 변형전에 thermal ϵ 의 생성과 변형중에 전위의 개입으로 형상기억효과를 저하시킨다. 650°C의 열처리에서 3% 변형시 81%, 5% 변형시 52%의 회복율을 나타냈는데 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 변태가 형상기억효과 저하의 주원인인 것으로 나타났다.
3. Training(반복적인 변형과 회복)을 통하여 5% 변형시 52%에서 82%로 형상회복율이 상승하였다. 이처럼 training의해서 형상기억효과가 향상되는 이유는 모상이 강화되고 ϵ 마르텐사이트의 생성이 용이해 지고, 특히 변형중 α' 마르텐사이트의 생성이 억제되기 때문이다.

4. 상기 처리결과의 최종특성을 외국에서 개발된 합금과 최종특성을 비교해 보면 다음과 같다.

표 13. 본 연구에서 개발한 합금과 외국에서 개발된 합금의 특성 비교

연구기관	일본신일본제철	일본강관	KIST
합금개발방법			
조성	Fe-30Mn-6Si	Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni	Fe-15Mn-3Si-5Cr-5Co
처리방법	5회 straining	5회 training	75% 냉간압연 후 재결정온도 직상에서 소둔→압연방향 45도로 절단→5회 training
특성			
형상기억효과	최대 4% 변형 시 100% 회복	5% 변형 시 82% 회복	최대 4% 변형 시 100% 회복
단면 수축율	10%	15%	75%

5. 본 연구에서 개발한 합금을 pipe coupling으로 응용해서 시제품 시험결과 실용화 가능성이 매우 큰것으로 입증되었다. 따라서 지금까지 구조용으로만 사용되왔던 철강재료의 기능재료화가 가능하게 되어 앞으로 값싼 철강재료의 고부가가치 창출에 기여할 것으로 판단된다.

6. ϵ 과 α' 마르텐사이트의 방향관계는 $[011]_{\epsilon} \parallel [311]_{\alpha'}$, $(100)_{\epsilon} \parallel (112)_{\alpha'}$ 와 $[011]_{\epsilon} \parallel [111]_{\alpha'}$, $(111)_{\epsilon} \parallel (101)_{\alpha'}$ 의 두가지인 것으로 나타났다. 전자는 이미 보고된 바 있으나 후자는 아직 보고된 바 없다.
7. 냉각에 의해서 생성된 ϵ 마르텐사이트는 12개의 variant를 갖게 되어 형상기억효과는 기여하지 못하나 응력에 의해서 생성된 ϵ 은 인장방향인 $(001)_{\epsilon}$ 과 $(120)_{\epsilon}$ 면에 45도가 되는 preferred orientation을 갖는다.
8. 7항의 결과를 응용해서 응력방향을 조절하여 형상기억효과를 향상시킬 수 있는 가능성을 제시하였다.

참 고 문 헌

1. 三瓶 哲也, 森谷 豊 : 金屬, (1989) No.8, 26
2. A.Sato, K.Soma and T.Mory : Acta Metall., vol. 30(1982) 1177
3. A.Sato, K.Soma and T.Mory : ibid, vol. 30(1984) 1901
4. A.Sato, Y.Yamaji and T.Mory : ibid, vol. 32(1984) 539
5. H.Otsuka, M.Murakami and S.Matsuda : Materials Research Society International Symposium Proceedings, Tokyo, Japan, vol(1988) 451
6. A.Sato : ibid, vol. 9 (1988) 431
7. T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and Tamura : ibid, vol. 18(1984) 1105
8. C.M.Wayman : Scr.Metall., vol. 5(1971) 48.
9. 丹久保熙康 編 : 形狀記憶合金
10. A.Nagasawa : Phys.Stat.Sol., vol. 8(1977) 53111. 森 勉, 佐藤 彰一 : 日本特開 61-76647
12. 森 勉, 佐藤 彰一 : 日本特開 61-201761
13. 松田 昭一 : 日本特開 62-170456
14. 松 田 昭一 : 日本特開 62-170457
15. H.Otsuka, M.Murakami and S.Matsuda : Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo, vol. 8(1988) 451
16. T.Maki and I.Tamura : Proc. Int'l Conf ICOMAT 86, Nara(1986)

17. R.Oshima, S.Sugimoto, M.Sugiyama, T.Tamura and F.E.Fugita :
Trans. Jpn. Inst. Met., vol. 26(1985) 523
18. T.Sohmira, R.Oshima and F.E.Fugita : Scr. Metall., vol. 18(1984)
1105
19. K.Enami, S.Nenno and Y.Minato : ibid, vol. 5(1971) 663
20. H.Schmann : Arch. Eisenhutt., vol. 38(1967) 647
21. J.W.Morris, Jr. and S.K.Hwang : Adv. in Cryogenic Engn., vol.
24(1978) 91
22. B.Cina : Acta Metall., vol. 6(1958) 6
23. I.N.Bogachev, L.V.Zhuravel and V.F.Yegolayer : Fiz. Met. Metall.,
vol.
25. (1968) 708
24. E.Gartstein and Rabinkin : Acta Metall., vol. 27(1979) 1053
25. G.B.Olsen and M.Cohen : Metall. Trans., vol. 7A(1976) 1897
26. A.Sato, H.Kasuga and T.Mory : Proc. ICOMAT, Cambridge,
(1979) 183
27. V.I.Zeldovich, A.I.Uvarov, Y.P.Vasechkina : Fiz. Met. Metall, vol.
40(1975) 394
28. H.Shoji : Z. Kristallogr., vol. (1931) 381
29. Z.Nishiyama : Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., vol. 25(1936) 79
30. B.D.Cullity : Introduction to Magnetic Materials, Addison—Wesley,
Reading, (1972) 252

31. M.Murakami, H.Otsuka, H.Suzuki and S.Matsuda : Proc. Int'l Conf ICOMAT 86, Nara(1986) 985
32. A.Sato, Y.Yamaji and T.Mory : Acta Metall., vol. 34(1986) 287
33. D.A.Porter and K.E.Easterling : Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand, New York, (1981) 385
34. C.M.Wayman : private communication
35. A.S.Sastri and D.R.F.West : J.Iron and Steel Inst., vol.203(1978) 91
36. S.Miyazaki and K.Otsuka : Metall, Trans., vol. 47(1986) 53
37. 成允模, 池光求, 申明澈, 洪鍾徵 : 大韓金屬學會誌, vol.26(1988) 776
38. Z.Nishiyama : Martensitic Transformation, Academic Press, New York(1978) 14
39. S.Nagashima : 集合組織, 丸善(1983)
40. 金教星, 權五俊, 張來雄 : 大韓金屬學會誌, vol. 28(1990) 235
41. B.D.Cullity : X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co. (1987)

여 백

부록. 철기 형상기억합금의 pipe coupling으로 응용

본 연구에서 개발한 Fe-15Mn-3Si-5Cr-5Co 합금으로 내경이 20mm ϕ , 외경 23mm ϕ , 길이 30mm의 파이프 형태로 가공하였다. 접속하고자하는 파이프의 외경이 21mm ϕ 이므로 coupling의 내경을 21mm ϕ 로 확관시켜야 한다.

그림A1은 확관시키는 하나의 방법을 나타낸 것이다. 지름이 21mm ϕ 인 봉재를 (재질은 SK45)를 내경 20mm ϕ 의 coupling에 wire drawing 하는것과 같은 방법으로 통과시킨다. SK45재는 coupling에 비해서 경도가 높으므로 변형이 일어나지 않고 coupling만 확관된다.

이 확관된 coupling을 접속하고자하는 두개의 파이프에 끼우고 Af이상의 온도로 가열한다. 이때 coupling은 수축하려고 하나 실제로는 수축을 하지 못하고 이 힘에 의해서 강하게 접속된다.

그림 A2는 접속전과 후의 상태를 나타낸 사진이다.

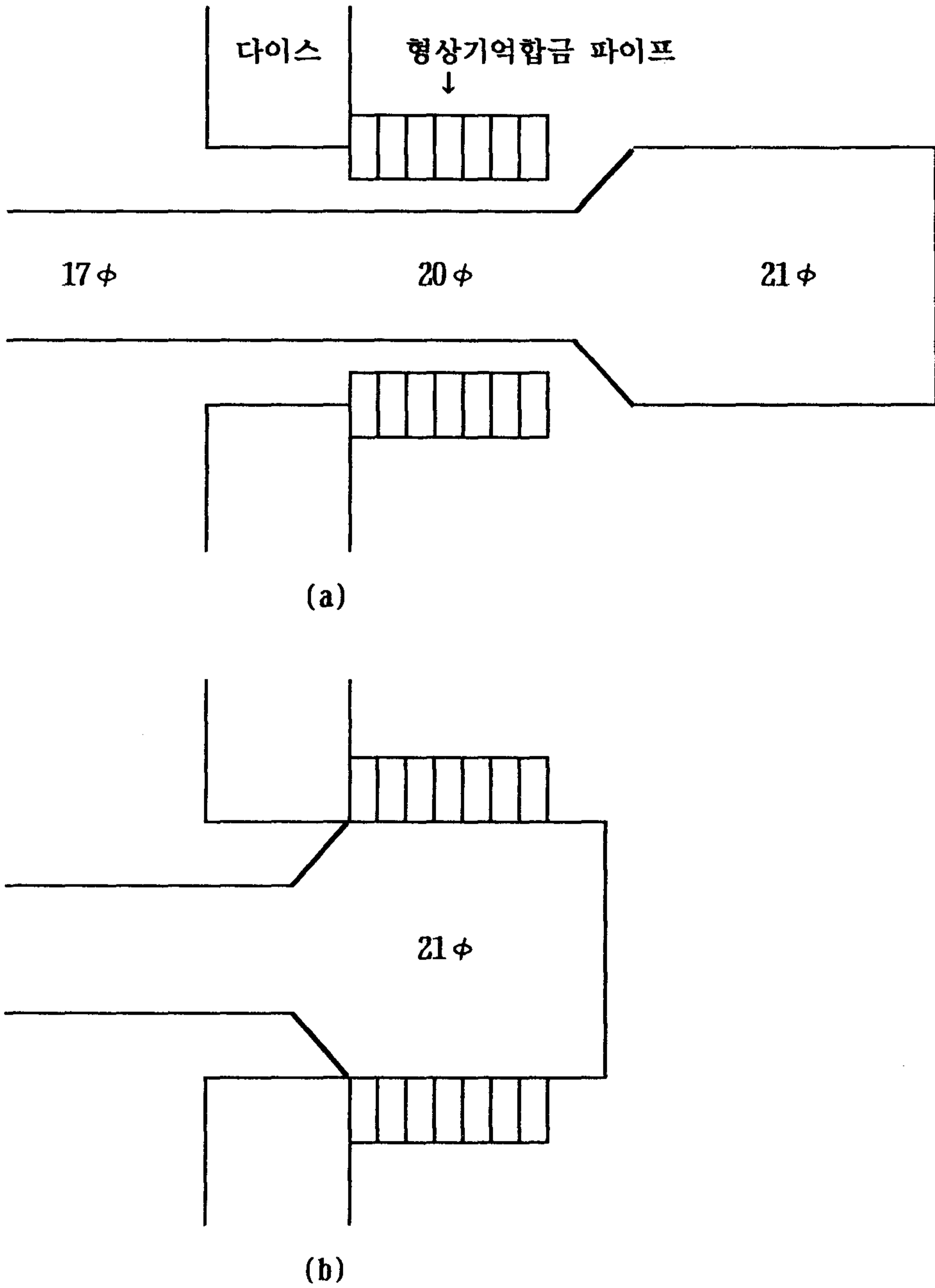


그림 A1. 철기 형상기억합금의 확관방법

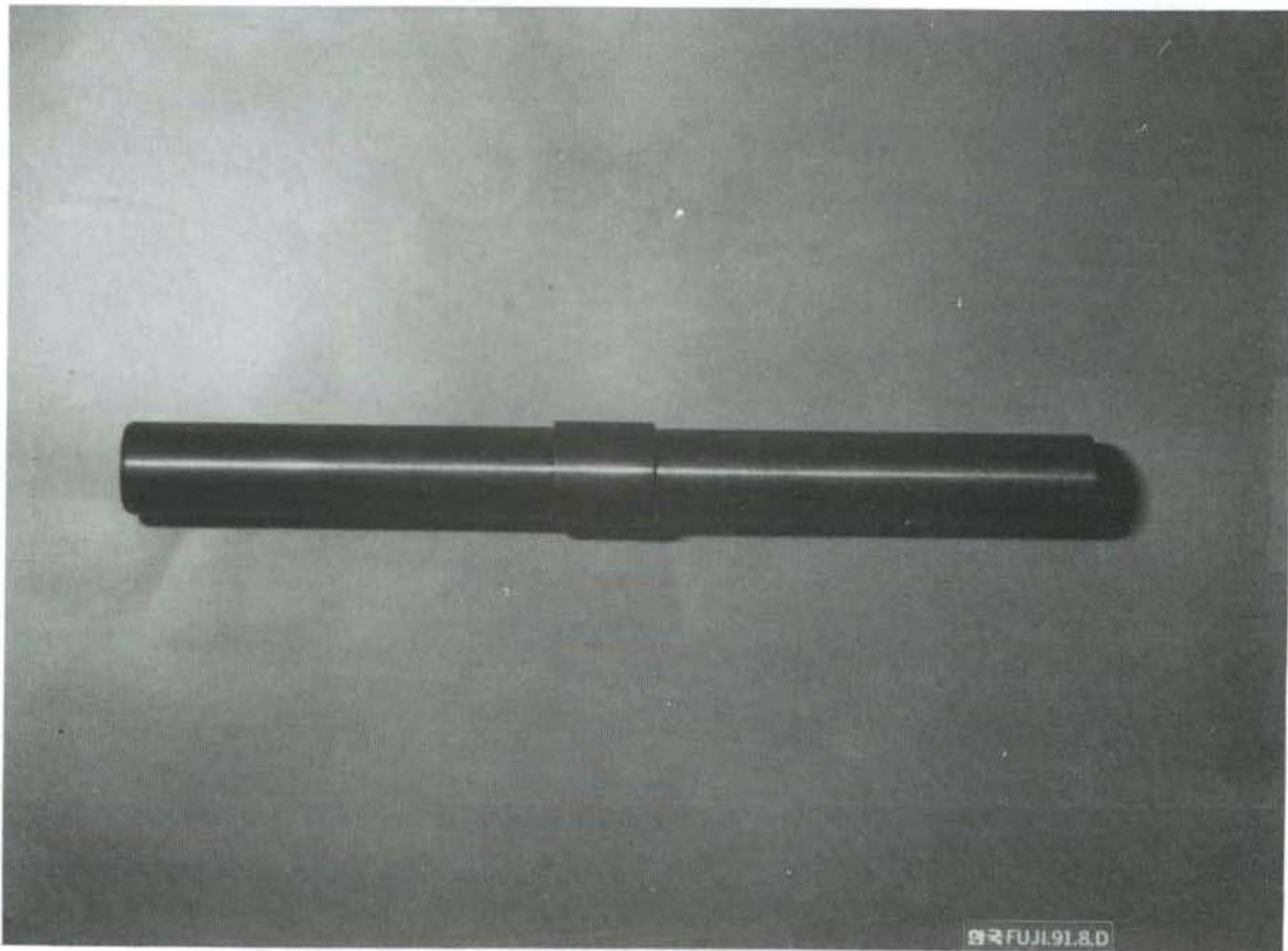
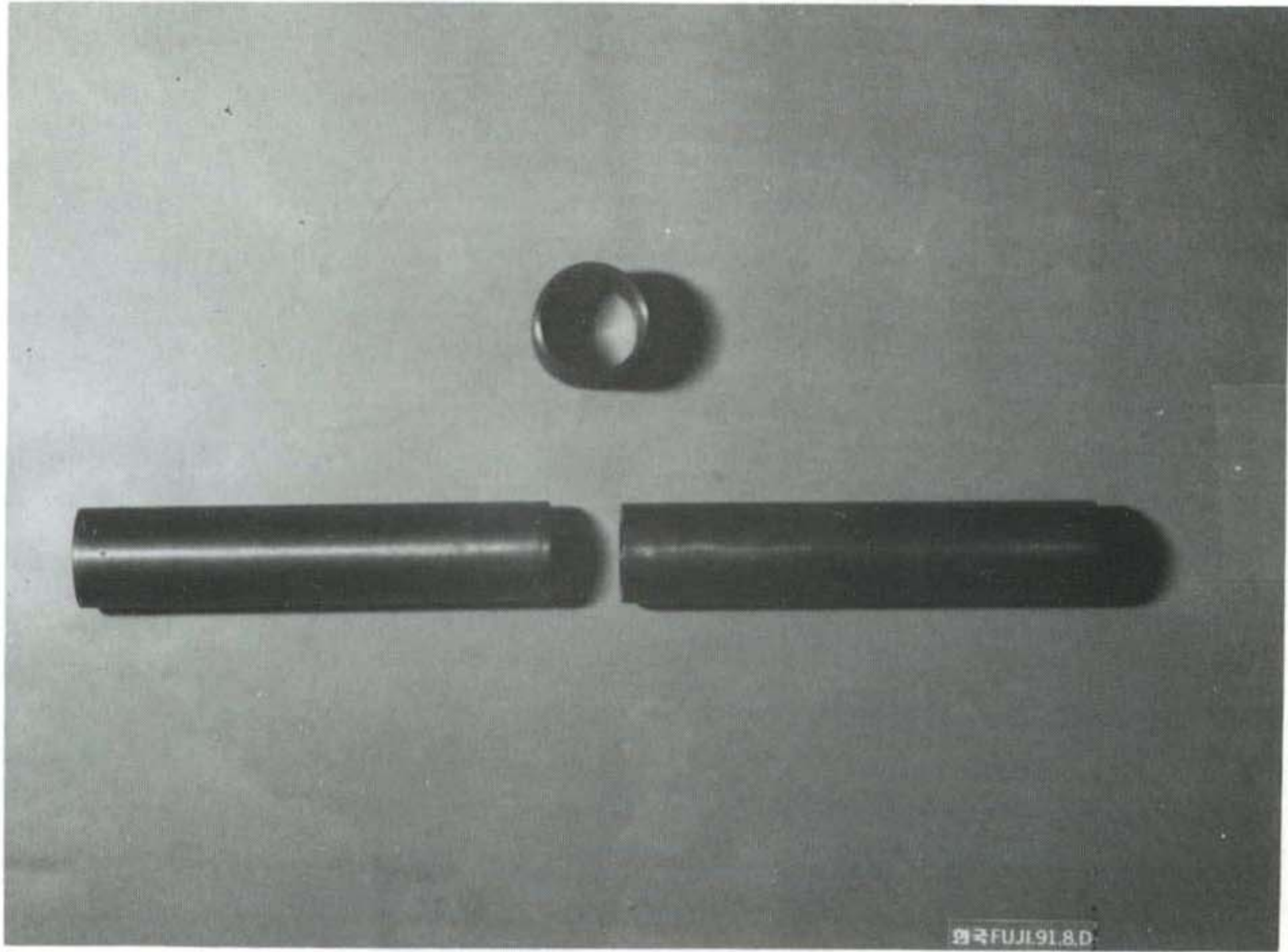


그림 A2. 접속 전과 접속 후