J. of the Korean Society for Heat Treatment
Vol. 7, No. 2, June, pp.118~128.

《論　　文》

Fe-30%Mn-6%Si 합금의 형상기억효과에 미치는 Training(SIM↔γ)의 영향

한상호* · 전중환 · 최종술
연세대학교 공과대학 금속공학과
*산업과학기술소

Effect of Training(SIM↔γ)on Shape Memory Effect of Fe-30%Mn-6%Si Alloy

Sang Ho Han* · Joong Hwan Jun · Chong Sool Choi
Dept of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749
*Research Institute of Science and Technology, Kwangyang 544-090

ABSTRACT

Five alloys were selected randomly in the composition range showing the best shape memory effect in Fe-Mn-Si system reported by Murakami[6]. The shape memory effects of those alloys were mainly investigated through the training treatment which consisted of the repetition of 2% tensile deformation at room temperature and subsequent annealing at 600℃ above A_f temperature.

At the same deformation degress in rolling 600℃-annealing for 1 hr. showed the best shape memory effect, and 10%-deformation degrees represented maxima of the shpae memory effects at all annealing temperatures, 500℃, 600℃ and 700℃.

The shape memory effects of the alloys were increased by increasing training cylcle up to 5 cycles. This was because a large number of dislocations introduced by training process gave rise to increase in the austenite yield stress, and acted as nucleation sites for stress induced ε martensite.

The thermal cycling treatment, repetition of cooling in nitrogen at -196℃ and heating to 300℃ for 5 min., did not improve the shape memory effect.

1. 서　론

최근 비열탄성형 철계 마르텐사이트 합금들도 형상기억효과를 나타냄이 밝혀졌다. 예를 들면 Kajiwara 등[1]은 Fe-31%Ni-0.4%C 합금을 ausforming에 의해 오스테나이트를 강화시키면 SME를 나타낸다고 보고하였으며 Enami등[2]은 Fe-19%Cr-10%Ni 합금도 형상기억효과를 나타낸다고 보고하였다. 또한 Sato등[3-5]

은 Fe-30%Mn-1%Si 단결정이 현저한 SME를 나타낸다고 보고하였으며, 곧이어 Murakami등[6]은 Fe-Mn-Si 다결정에서도 상당한 SME를 나타내며 상온에서 가장 우수한 SME를 나타내는 합금조성은 Fe-(28~33)%Mn-(4~6)%Si라고 제안하였다.

많은 연구를 통해 이들 합금중 SME와 소성을 겸비한 공업적 이용가치가 가장 큰 형상기억합금으로 Fe-Mn-Si계 합금임이 밝혀졌다. 그러나 이 합금은 SME가 약 2%에 불과하고 내식성이 나쁘므로 이를 개선하지 않고는 이 합금의 공업적 실용화가 어려운 실정이다. 따라서 극최근에 이르러 가공열처리법을 적용시켜 SME를 개선하려는 연구[7-11]와 Ni 및 Cr을 첨가하여 내식성을 개선시키려는 연구[12, 13]가 동시에 진행되고 있다. 그러나 가공열처리법은 가공과 열처리의 조합방법이 연구자마다 다르고 형상기억효과 개선정도도 공업적 실용화가 가능할 정도로 그리 크지 못할 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Murakami등[6]이 제시한 가장 우수한 SME를 나타내는 조성구역에서 무작위로 5개 조성을 선정하여 합금을 제조하고 이들 합금에 대해 다음 사항을 조사하였다. (가) 용체화처리하여 수냉한 상태의 형상기억효과 (나) 냉간가공도와 아닐링온도의 조합에 따른 SME의 변화 (다) 냉간가공도에 따른 역변태개시 및 종료온도의 변화 (라) training 사이클에 따른 SME의 변화 (마) $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ 반복변태 횟수에 따른 SME의 변화. 이상의 사항들을 체계적으로 조사함으로써 최대의 SME를 나타내는 최적의 가공열처리 조건을 제시하고 가공열철에 의한 SME의 개선기구를 명확히 규명하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Murakami등[6]이 Si 및 Mn 조성에 따른 형상기억효과를 조사한 데이타(Fig. 1)를 기초로 하여 90%이상의 형상기억효과를 나타내는 합금조성 구역내에서 임의로 5개 조성점을 선정하여 이 조성에 적합토록 합금을 제조하였다. 합금은 순도가 높은 전해철, 망간 및 규소를 원료로 하여 고주파 진공유도로에서 용해하였으며, 소정의 금형에 주입하여 약 4kg의 잉곳트로 만들었다. 이들 잉곳트를 1050℃에서 24시간 보호성 분위기중에서 균질화처리한 다음 열간압

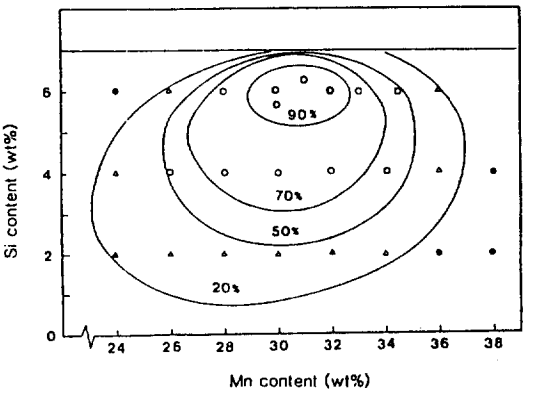


Fig. 1. Effect of Mn and Si contents on the magnitude of shape memory for Fe-Mn-Si alloys.[6]

연하여 직경 약 13㎜의 환봉으로 만들었다.

본 연구에 사용된 합금들의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition(wt%), transformation temperature(℃) and ε vol.% of the alloys used.

Alloy Number	Fe	Mn	Si	C	M_S	A_S	A_f	T_N	ε
1	bal.	29.78	5.90	0.020	–	120	180	-46	18.2
2	bal.	29.89	6.19	0.015	–	129	187	-90	22.3
3	bal.	28.62	5.18	0.015	–	141	190	-28	22.2
4	bal.	26.68	5.97	0.030	–	147	200	-80	17.4
5	bal.	30.17	6.00	0.020	–	–	–	-38	17.1

이들 합금의 A_s 및 A_f는 열팽창계에 의해 측정하였고, M_d온도는 인장시험에 의해 측정하였다. 그리고 Néel온도는 본 연구실에서 제작한 장치를 이용하여 온도에 따른 magnetic susceptibility의 변화로부터 구하였다. 형상기억효과 측정은 Fig. 2에 나타낸 바와 같은 크기(55×3×1㎜)의 판상시편을 제작하여 굽힘프레스를 이용하여 길이방향의 변형률이 4%까지 변화되도록 굽힘각도를 변화시키면서 굽힘시험을 행하였다. 가공열처리(training)는 Fig. 3에 나타낸 ASTM sub-size의 인장시편을 가지고 상온에서 100% 형상기억효과를 나타내는 변형률인 2%로 인장변형한 후 600℃에서 10분동안 유지하는 과정을 1 cycle로 하여 7 cycle까지 행하였다. 또한 반복열처리는 M_s이하인 -

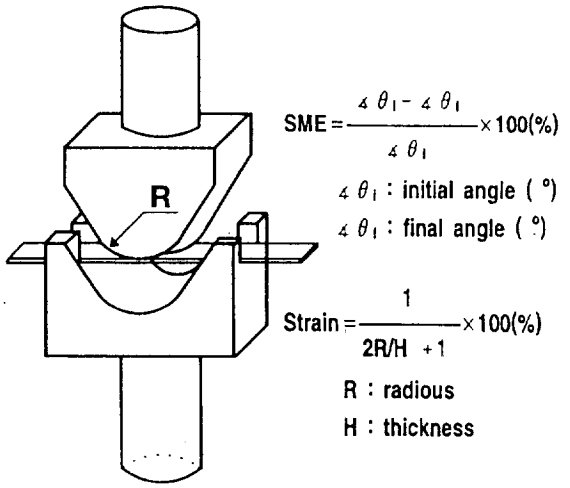
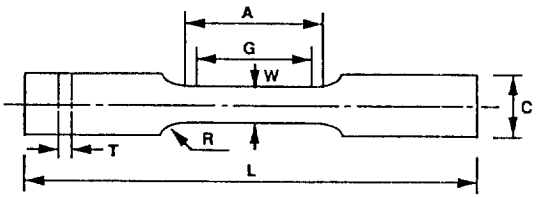


Fig. 2. Schematic illustration of SME measurement.



G : Gauge length 25 (unit : mm)
W : Width 6.25
T : Thickness 1
R : Radious of fillet 6
L : Over-all length 100
A : Length of reduced section 27.3
C : Width of grip section 10

Fig. 3. Shape and dimension of tension test specimen.

196℃에서 5분간 유지한 후 A_f보다 50℃ 높은 300℃에서 5분간 유지하는 과정을 1 cycle로 하여 7 cycle까지 행하였다. X-선 회절시험은 Mn을 filter로 하여 Fe-Kα선을 이용하였으며, 조직관찰은 곱게 기계적 연마를 한 다음 연마시 형성된 응력유기 마르텐사이트를 제거하기 위하여 perchloric acid(1 part)+acetic acid(9 part)의 혼합용액에서 전해연마한 후 증류수(10cc)+$K_2S_2O_5$(0.12gr)용액에서 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였다. 또한 training에 따른 합금의 미세조직을 관찰하기 위해 TEM관찰도 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 수냉한 상태의 조직 및 형상기억효과

Photo 1은 5종의 합금을 950℃에서 1시간 용체화처리한 후 상온수에 냉각한 다음 광학현미경으로 관찰한 조직사진이다. 검은 부분은 모상인 γ이며, 흰 부분은 ε마르텐사이트를 나타낸다. 합금은 모두 ε마르텐사이트가 존재하는 것으로 보아 M_s점은 상온 이상인 것을 확인할 수 있다. Fig. 4는 조직시편에 대해 X-선 회절시험한 결과인데, 5종합금 모두 $\varepsilon(10\cdot1)$피크가 나타나 있으므로 이는 조직사진과 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 5는 합금을 950℃에서 1시간 용체화처리한 후 상온에서 형상기억효과를 측정한 결과이다. 합금 모두 형상기억효과가 55~60% 범위내에 속해 있다. 이때 변형률은 길이방향으로 4%가 되도록 굽힘변형하였다. 이들 합금을 냉간가공할때 형상기억효과를 방해하는 α'마르텐사이트가 생성되는지를 알아보기 위하여, 5종 합금 모두 950℃에서 1시간 용체화처리하고 수냉한 후 상온에서 압연에 의해 두께감소율로 각각 10%, 20%, 30%, 40% 변형한 다음 X-선 회절시험하였다. Fig. 6은 alloy 1에 대한 X-선 회절시험한 결과인데, 다른 합금도 모두 이와 유사한 회절도를 나타냈다.
X-선 회절도는 가공도가 증가할수록 $\varepsilon(10\cdot3)$피크가 커짐을 보여주고 있으며, 이는 가공도와 더불어 ε마르텐사이트량이 증가함을 의미한다. 40%까지 냉간가공하여도 전혀 α'피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이들 합금은 형상기억효과를 저해하는 α'마르텐사이트 형성에 대해서는 매우 안정함을 알 수 있다.

Fig. 7은 냉간가공도에 따른 역변태온도 변화를 조사하기 위하여 alloy 1에 대해 열팽창곡선을 나타낸 것이다. 이로부터 A_s 및 A_f점을 측정한 값을 Table 2에 나타냈다. 가공도가 증가할수록 A_s 및 A_f가 각각 증가하는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 가공을

하면 모상 γ는 불안정하게 되어서 응력유기 ε마르텐사이트로 변태되지만 냉각에 의해 이미 생성된 열적 ε 마르텐사이트는 가공에 의한 전위생성으로 인해 가공 안정화가 일어나서 역변태시 γ의 핵생성과 성장이 어

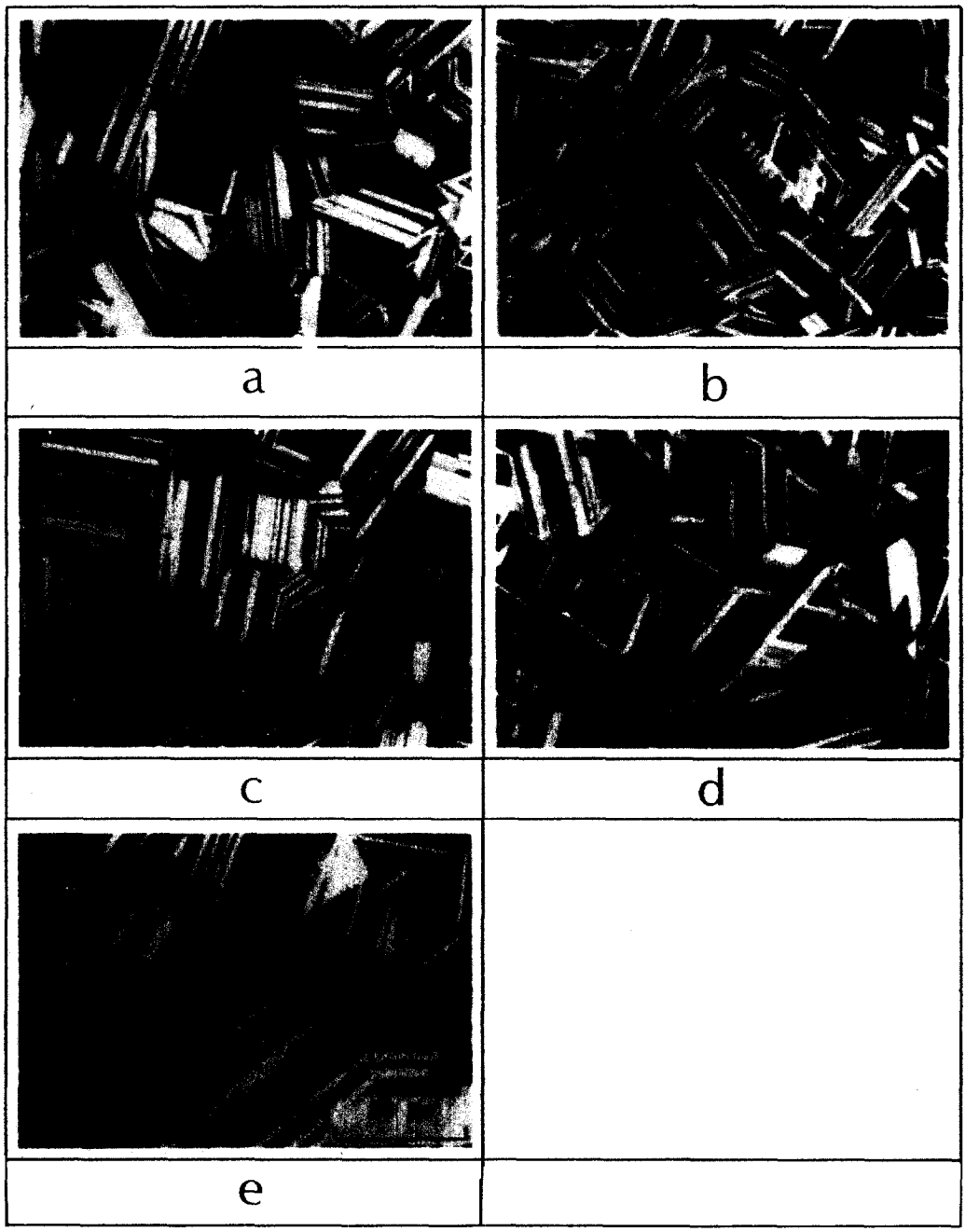


Photo 1. Microstructure of alloys used.(As-quenched)

a)alloy 1 b)alloy 2 c)alloy 3 d)alloy 4 e)alloy 5

럽게 되기 때문에 가공도와 더불어 A_s 및 A_f점이 증가한다고 생각한다.

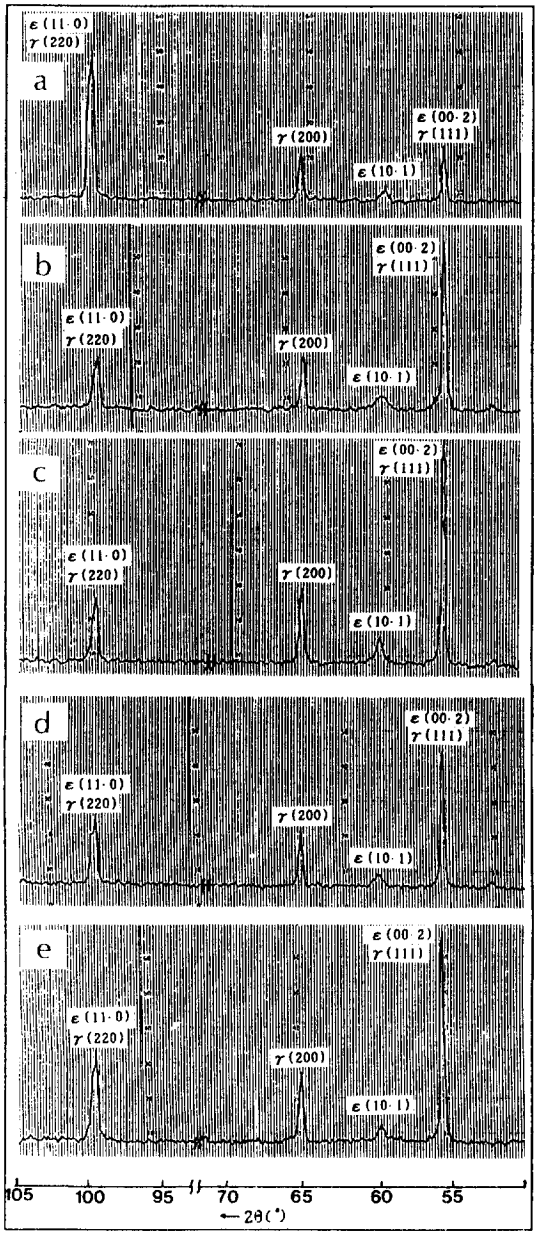


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of alloys used. (As-quenched)
a)alloy 1 b)alloy 2 c)alloy 3 d)alloy 4 e)alloy 5

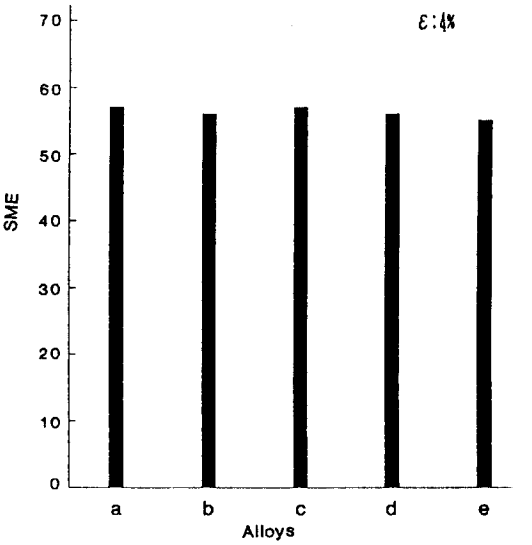


Fig. 5. Shape memory effect of alloys used.
a)alloy 1 b)alloy 2 c)alloy 3 d)alloy 4 e)alloy 5

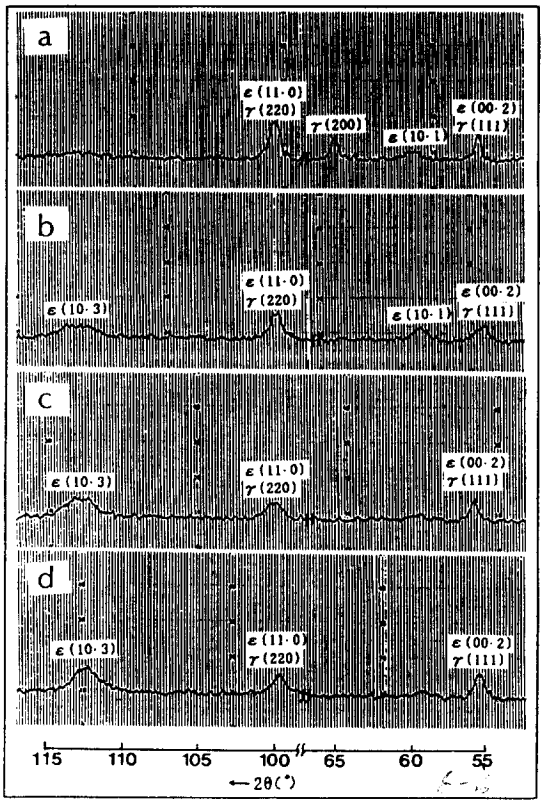


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of alloy 1 subjected to reduction of thickness.
a)10% b)20% c)30% d)40%

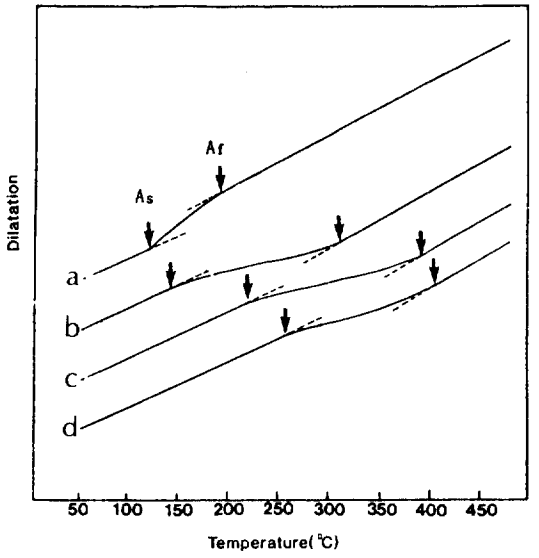


Fig. 7. Dilatation curves of alloy 1 after cold rolling

a)As-quenched b)10% c)20% d)30%

Table 2. Transformation temperature of alloy 1 subjected to cold rolling.

	A_s(℃)	A_f(℃)
As-quenched	120	180
10% cold rolling	132	310
20% cold rolling	205	400
30% cold rolling	260	425

3. 2. 냉간가공 후 아닐링함에 따른 형상기억효과

Fig. 8은 alloy 1을 두께감소율은 10%, 20%, 30%, 40% 상온에서 냉간압연한 후 500℃, 600℃, 700℃, 800℃에서 각각 1시간 아닐링하여 형상기억효과를 측정한 결과이다.

800℃를 제외한 모든 아닐링온도에서 10% 가공한 것이 가장 높은 형상기억효과를 나타냈으며, 그 이하 또는 이상으로 가공도가 변할수록 형상기억효과는 감소하였다. 이러한 이유는 다음과 같이 설명된다. 10% 이상으로 가공도가 증가할수록 형상기억효과가 감소하는 것은 가공시 전위가 많이 도입되어 아닐링후에 전위가 상당히 많이 잔존하여 이들이 굽힘변형시 ε마르텐사이트 성장을 억제하기 때문이다. 한편 10% 이하의 가공도에서 형상기억효과가 감소하는 것은 낮은 가

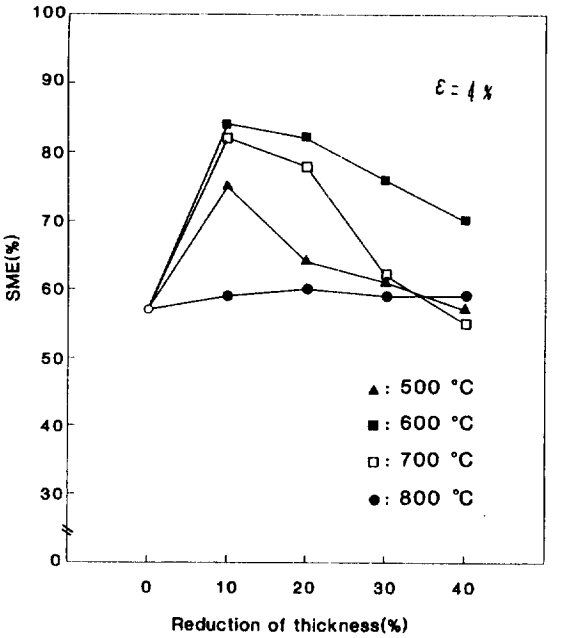


Fig. 8. Variation of shpae memory effect with reduction of thickness in alloy 1 after annealing at various temperatures.

공도이기 때문에 전위가 적게 도입되어 아닐링 후에 잔존하는 활성화전위가 거의 없기 때문에 굽힘변형시 ε마르텐사이트 핵생성이 어렵게 되기 때문에 생각된다.

600℃ 아닐링의 경우 모든 가공도에서 형상기억효과가 가장 높고 그 이하 또는 이상으로 아닐링온도가 변하면 형상기억효과가 감소하는 이유도 위에서 설명한 바와 같이 아닐링 후의 전위밀도의 대소로써 설명될 수 있다. 그러나 800℃ 아닐링에서는 가공도에 관계없이 형상기억효과가 거의 일정한 값을 나타내는 것은 아닐링온도가 너무 높기 때문에 가공에 의해 도입된 전위가 가공도에 관계없이 완전히 제거되었기 때문이라 생각된다.

3. 3. Training에 따른 형상기억효과

Fig. 9는 training처리를 위한 최적변형률을 알아보기 위해 alloy 1을 As-quenched상태에서 변형률에 따른 형상기억효과를 측정한 결과이다. 초기 2%까지는 형상기억효과가 95% 이상 나타내다가, 변형률이 증가할수록 점차 형상기억효과는 감소하였다. 따라서 본

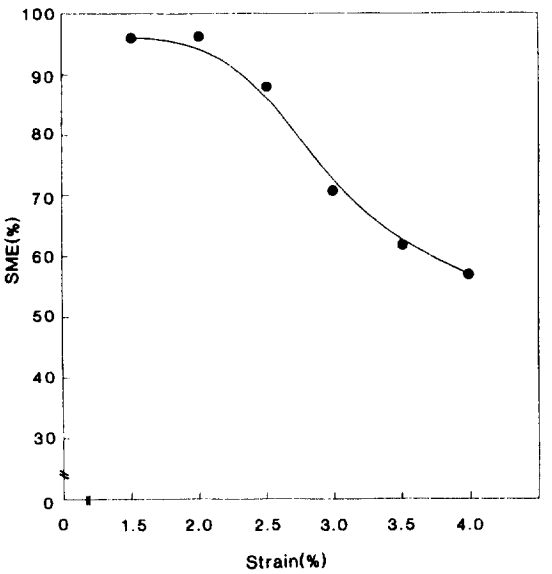


Fig. 9. Variation of shape memory effect with bending strain in alloy 1 after annealing at 950℃ for 1hr.

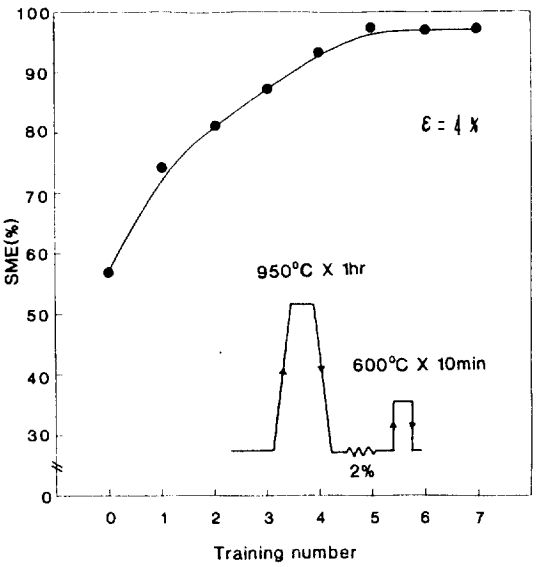


Fig. 10. Variation of shape memory effect with number of training in alloy 1.(2% tensile deformation↔600℃ for 10 min.)

연구에서 training 처리조건은 거의 100% 회복될 수 있는 2% 변형과 Fig. 8에서 보여준 최적의 아닐링온도인 600℃를 택하였다.

Fig. 10은 alloy 1을 상온에서 2% 인장변형하고 600℃에서 10분간 가열하는 과정을 되풀이하는 training을 행한 후, training 횟수에 따른 형상기억효과의 변화를 나타낸 것이다. 초기 57%부터 5회까지는 거의 95%까지 형상기억효과가 증가하다가 그 이후는 일정함을 보였다. Fig. 11은 Fig. 10의 training효과를 설명하기 위하여 As-quenched 상태와 5회 training한 시편에 대해 인장온도 변화에 따른 0.2% offset 항복응력 값의 변화를 나타낸 것이다. As-quenched 상태와 5회 training한 경우 모두 온도강하에 따라 항복강도가 증가하다가 각각 87℃와 106℃를 경계로 하여 감소하였다. 이 임계온도를 응력유기 ε마르텐사이트가 생길 수 있는 최고온도인 M_d온도라고 규정할 수 있다. 따라서 응력의 정온도 의존성인 직선을 마르텐사이트 생성을 위한 임계응력이라 볼 수 있으며, 응력의 부온도 의존성인 직선을 slip변형에 대한 임계응력이라고 말할 수 있다.

또한 As-quenched상태와 비교할 때, 5회 training한 경우가 마르텐사이트 생성을 위한 임계응력은 낮고, slip변형에 대한 임계응력은 높았다. 이와 같이 slip변형에 필요한 임계응력이 높은 이유는 training시 도입된 전위와 ε상이 모상을 강화시켰기 때문이며, 마르텐사이트 형성을 위한 임계응력이 낮은 이유는

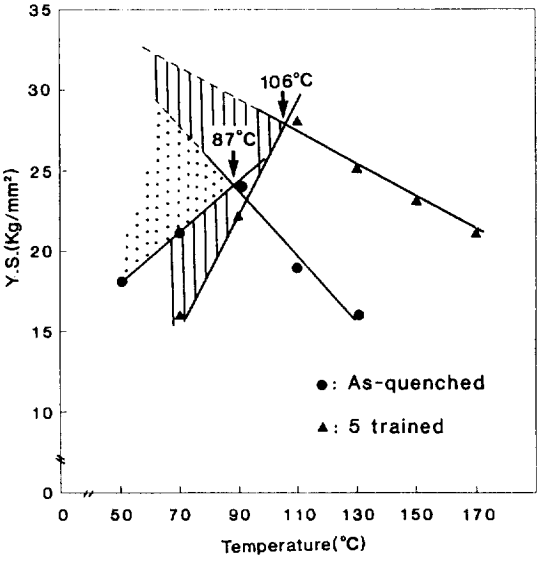


Fig. 11. Temperature dependence of 0.2% offset yield stress in as-quenched and 5 trained alloy 1.

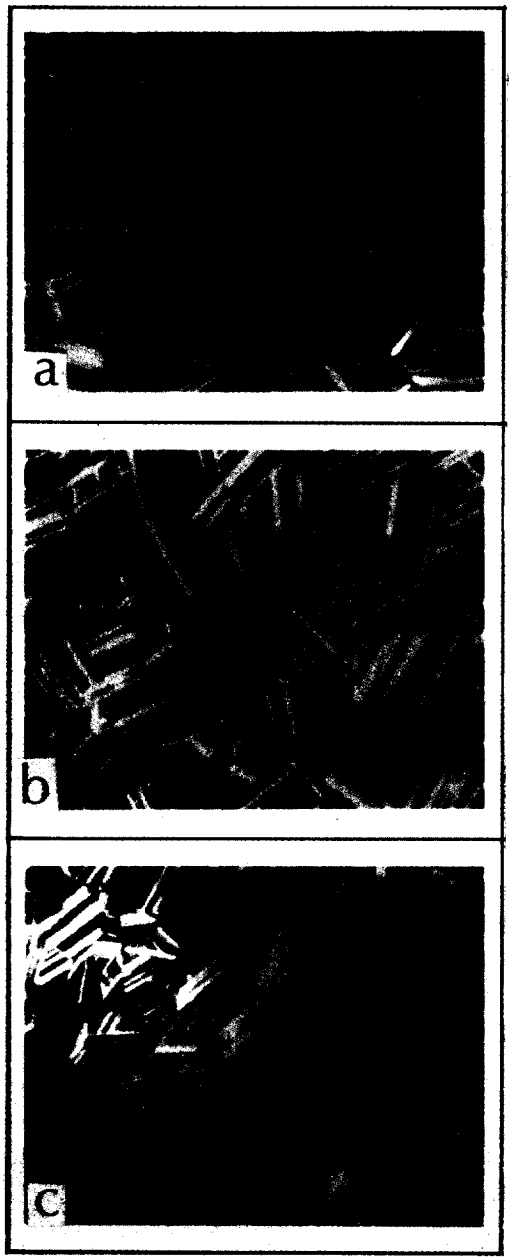


Photo 2. Microstructures of alloy 1.
a) As-quenched b) 3 trained c) 5 trained

trainign시 도입된 전위가 ε마르텐사이트의 핵생성처로 작용함으로써 5회 training한 경우가 As-quenched 상태보다 더 많은 ε마르텐사이트의 핵생성처를 가지고 있어 보다 작은 응력하에서도 응력유기 ε

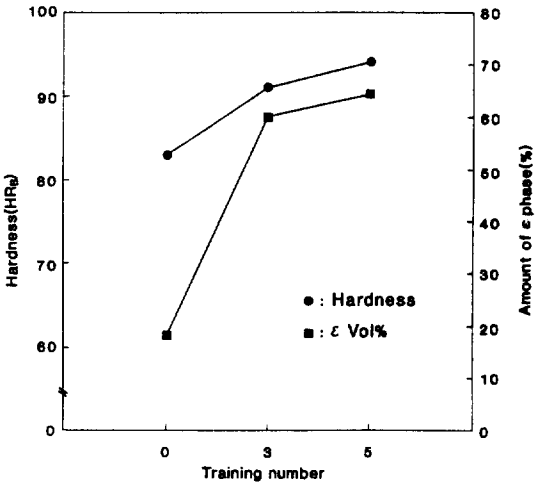


Fig. 12. Variation of hardness and pct of ε martensite with number of training in alloy 1.

마르텐사이트 생성이 용이하기 때문이라 생각된다. 결과적으로 응력유기 ε마르텐사이트의 형성구역이 As-quenched 상태의 점의 영역으로부터 training에 의한 사선친 영역으로 확장되어 응력에 의해 ε마르텐사이트가 많이 생성될 수 있기 때문에 training에 의해 보다 좋은 형상기억효과가 나타난다고 생각된다.

Photo 2는 alloy 1에 대해 As-quenched, 3회, 5회 training한 경우의 상온에서의 조직사진이다. training 횟수가 증가할수록 ε마르텐사이트가 점점 미세해지면서 많이 나타나고 있다. 이는 training에 의해 많은 전위가 도입되어 ε마르텐사이트이 핵생성처로 작용했기 때문이다. Fig. 12는 training 횟수에 따른 ε v/o와 시편의 경도르 나타낸 거이다. ε v/o는 X-선 회절도형의 적분강도비로부터 구했다. training 횟수가 증가할수록 경도와 ε v/o가 증가하였는데 이 또한 도입된 전위와 ε마르텐사이트에 의한 모상강화 때문이라 생각된다. Photo 3은 alloy 1을 As-quenched 상태와 5회 training한 상태의 투과전자현미경 조직사진이다. As-quenched 상태에서는 전위가 거의 관찰되지 않으나 training을 행한 시편에서는 부분전위 형상을 띤 많은 전위가 도입되어 있음을 확인할 수 있다.

3. 4. 반복변태에 따른 형상기억효과

Fig. 13은 alloy 1을 -196℃에 심냉처리한 후 300

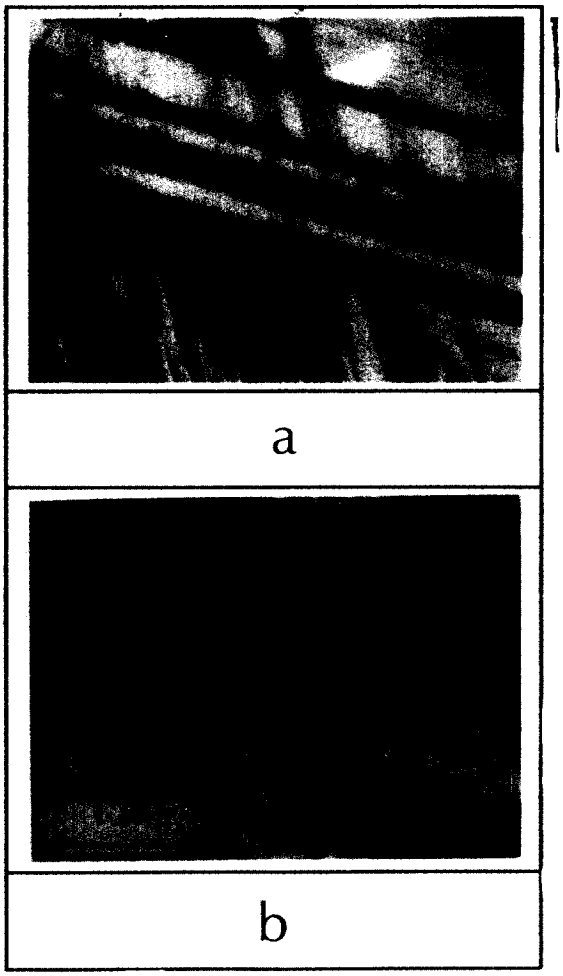


Photo 3. Transmission electron micrographs of as-quenched state and 5 trained state in alloy 1.
a) As-quenched b) 5 trained

℃에서 5분간 유지하는 과정을 반복하면서 형상기억효과를 측정한 결과이다. 반복열처리 횟수가 증가함에도 불구하고 형상기억효과는 거의 일정함을 보였다. 이는 반복열처리 횟수와 더불어 ε마르텐사이트가 더 많이 생겨서 응력유기 ε마르텐사이트 변태에 소비될 γ량이 적어 형상기억효과가 떨어지는 효과와, 반복열처리시 전위가 도입되어 ε마르텐사이트의 핵생성처로 작용하여 응력에 의한 ε마르텐사이트의 생성이 용이하게 되는 효과가 서로 상쇄되어 형상기억효과는 일정하게 나타난다고 생각된다.

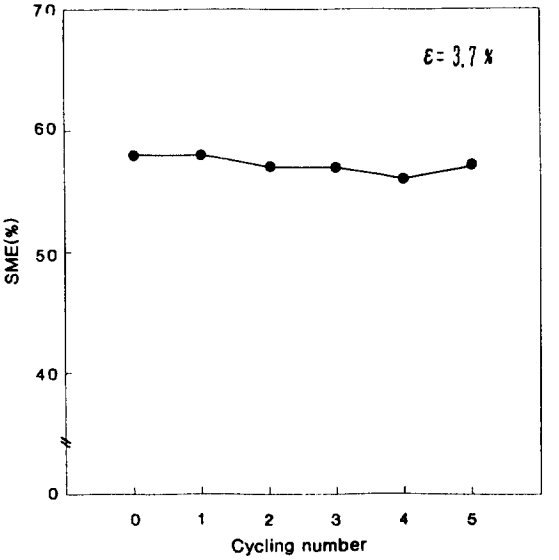


Fig. 13. Variation of shape memory effect with number of thermal cycle in alloy 1.(−196 ↔300℃)

Photo 4는 alloy 1에 대해 As-quenched, 1회, 3회, 5회 반복열처리를 행한 후 상온에서의 조직사진이다. 반복열처리가 증가할수록 ε마르텐사이트는 많이 생성되었으며, X-선 회절시험에서도 반복열처리에 의해 γ(200)피크는 점점 감소하고 ε(10·3)피크는 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Fe≃30%Mn≃6%Si 철계 형상기억합금의 형상기억효과에 미치는 가공열처리의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 합금을 여러 가공도로 냉간압연하고 A_f이상 여러 온도에 아닐링하였을 경우, 각 아닐링온도에서 10% 가공도에서 최대 SME를 나타냈으며, 그 이하 또는 이상으로 가공도가 변하면 형상기억효과는 감소하였다. 그리고 동일가공도에서는 600℃ 아닐링한 경우가 가장 양호한 SME를 나타냈다.

2) 본 합금을 training처리 하였을 경우, 형상기억효과는 초기 약 55%로부터 5회까지 점진적으로 증가하여 약 95%를 나타내다가 그 이후부터는 일정한 값을 나타냈다. training처리하면 응력유기 ε마르텐사이

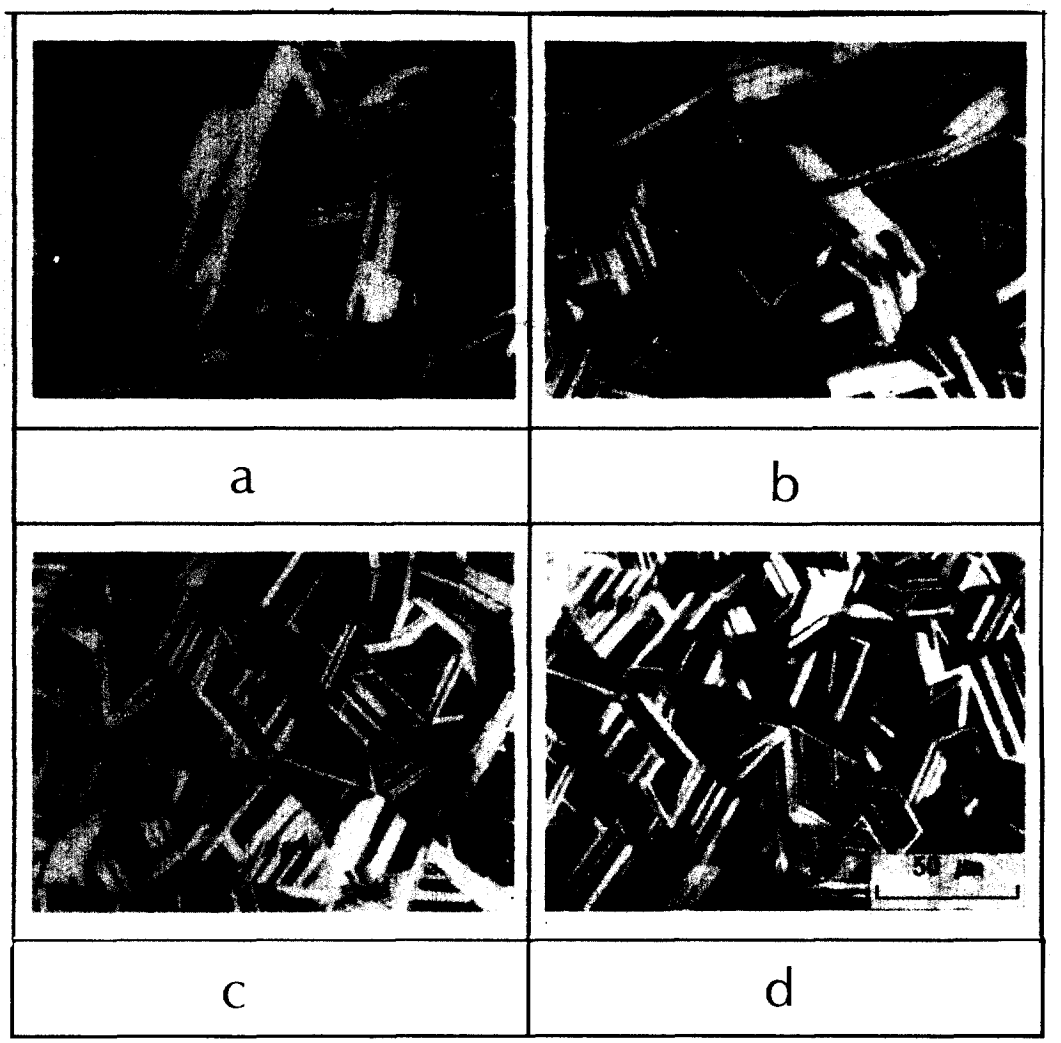


Photo 4. Microstructures of alloy 1 subjected to thermal cycling. (-196↔300℃)
a)As-quenched b)1 cycled c)3 cycled d) 5cycled

트 형성의 임계응력은 낮아졌으며, slip변형에 대한 임계응력은 높아졌다. 이 두 효과가 training에 의한 SME 향상을 초래했다고 생각된다.

3) 본 합금을 반복열처리하였을 경우, 반복열처리 횟수가 증가해도 형상기억효과는 거의 변화가 없었다. 이 이유는 반복열처리 횟수와 더불어 γ량이 적어져 형상기억효과가 떨어지는 효과와 반복열처리시 전위가 도입되어 ε마르텐사이트이 핵생성처로 작용하여 응력에 의한 ε마르텐사이트의 생성이 용이하게 되는 효과가 서로 상쇄되기 때문이라 생각된다.

후 기

이 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원에 의해 이루어진 것이다.

참 고 문 헌

1. S. Kajiwara : Trans. JIM, **26**(1985)595
2. K. Enami, S. Nenno and Y. Minato : Scripta Metall., **5**(1971) 663
3. A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori :

Acta Metall., 30(1982) 1177
4. A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji and T. Mori : Acta Metall., 32(1984) 539
5. A. Sato, Y. Yamaji and T. Mori : Acta Metall., 34(1986) 287
6. M. Murakami, H. G. Suzuki and S. Matsu-da : Proc. ICOMAT-86, (1986) 985
7. A. Sato : Proc. MRS. 9(1989) 431
8. H. Otsuka, M. Murakami and S. Matsuda : Proc. MRS, 9(1989) 451
9. 강 신철, 김 상주 : 대한금속학회지, 30(1992) 1495
10. 박 맹노, 이 언식, 박 찬경, 김 낙준, 이 종수 : 대한금속학회지, 31(1993) 615
11. 최 종술, 김 현우, 진 원, 손 인진, 백 승한 : 열처리공학회지, 3(1990) 34
12. Y. Moriya, H. Suzuki, S. Hashizume, T. Sampei and I. Kozasu : Proc. International Conference on Stainless Steel, 1991, Chiba, ISIJ, 527
13. H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda and M. Murakami : ISIJ International, 30(1990) 674