

In-X(X=Pb,Sn) 합금의 마르텐사이트변태거동 특성에 관한 연구

한창석*† · 한승오**

*호서대학교 국방과학기술학과, **호서대학교 융합기술연구소

A Study on the Characteristics of Martensitic Transformation Behaviors in In-X(X=Pb,Sn) Alloys

Chang-Suk Han*†, Seung-Oh. Han**

*Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University

**Institute of Fusion Technology, Hoseo University, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

Abstract The phase transformations and the shape memory effect in In-rich Pb alloys and In rich-Sn alloys have been studied by means of X-ray diffractometry supplemented by metallographic observations. The alloys containing 12~15 at.%Pb transform from the α_2 (fct) phase to the α_1 (fct) phase by way of an intermediate phase (*m* phase) on cooling. The results of X-ray diffraction show that the metastable intermediate phase is observed both on cooling and heating, and has a face-centered orthorhombic (fco) structure. It is concluded that the $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ transformation is expressed by the $\alpha_1 \rightleftharpoons m \rightleftharpoons \alpha_2$ transformation both on usual cooling and heating with the rate more than 8×10^{-3} K/s. The $m \rightleftharpoons \alpha_2$ transformation takes place with a mechanism involving macroscopic shear and are of diffusionless (martensitic) type. The temperature hysteresis in the two transformations is 10~13 K between the heating and cooling transformations. The alloys containing 0~11 at.%Sn are β -phase solid solutions with a face centered tetragonal structure ($c/a > 1$) at room temperature, the axial ratio increasing continuously with tin content. The In-(11~15) at.%Sn alloys are mixtures of α and β phases, the β phase having a f. c. tetragonal structure ($c/a < 1$). The alloys containing more than 15 at.%Sn are β -phase solid solutions. The In-(12.9~15.0) at.%Sn alloys show a shape memory effect only when quenched to the temperature of liquid nitrogen, although their effect becomes weak and finally disappears after keeping at room temperature for a long time. The $\beta \rightarrow \alpha'$ phase transformation is of the diffusionless (martensitic) type, and takes place between 330 K at 12.9 at.%Sn and 150 K at 14.5 at.%Sn. The hysteresis of transformation temperatures on heating and cooling is considerably large (29~40 K), depending on the composition. Both In-Pb and In-Sn alloys showed distinct the shape memory effects.

(Received August 20, 2010; Accepted September 30, 2010)

Key words: phase transformation, shape memory effect, X-ray diffractometry, temperature hysteresis

1. 서 론

형상기억특성을 나타내는 합금은 저온에서 규칙구조인 마르텐사이트상이라는 것은 잘 알려져 있으며, 또한 형상기억기구를 정립하려는 연구가 진행되어 왔다[1-5]. In계 합금에 대한 합금원소 첨가에 따른 상변화 및 온도변화에 의한 상변태 특징은 밴드전자구조(전자에너지 준위) 및 Fermi면과 Brillouin zone 경계와의 상호작용[6-8]으로 설명할 수는 있지만, 완전하게 정립되었다고는 할 수 없다. 따라서 In계 2원 합금에 대한 상변태의 결정학적인 특징을 명확하

게 정립하기 위하여, 본 연구에서는 고온상과 저온상이 불규칙구조이면서 형상기억특성을 나타내는 합금이 In-X 2원계 합금이라는 점에 착안하여 In-Pb 및 In-Sn합금에 대한 상변태 거동 및 형상기억특성에 대하여 조사하였다.

In-Pb합금의 평형상태도[9]에서 실온부근의 온도영역에서는 Pb양의 증가에 따라 In 고용체의 α_1 상(fct, $c/a > 1$) 및 α_2 상(fct, $c/a < 1$)을 지나 Pb 고용체인 β 상(fcc)으로 되는 상변태가 일어난다. 또한, 13 at.%Pb 조성 부근의 α_1 - α_2 상경계영역이 온도 축에 대하여 약간 경사져 있기 때문에 합금이 온도변화에

†E-mail : hancs@hoseo.edu

따라 경계영역을 지날 때, $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ 의 상변태를 예측할 수 있다. 이 α_1 상($fcc, c/a > 1$) \rightleftharpoons α_2 상($fcc, c/a < 1$)에 대한 $fcc \rightleftharpoons fct$ 상변태는 In-Pb 합금에서만 나타나는 특이한 현상이 아니라 In-Sn 합금의 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 상변태에서도 나타난다. 한편, Shunk가 작성한 In-Sn합금 상태도[10]의 0.0~3.0 at.%Sn에서는 α 상($fcc, c/a > 1$)이며, 14~27 at.%Sn에서는 β 상($fcc, c/a < 1$)이다. In-Sn합금에 대한 $\beta(fct) \rightleftharpoons \alpha(fct)$ 상변태는 입방체 격자가 약간 왜곡된 격자사이에서 일어나기 때문에 형상기억효과가 기대된다.

따라서 본 연구는 In-Pb합금의 $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태거동의 특징 및 In-Sn합금에서 Sn 원자의 첨가에 의한 격자상수의 변화와 결정구조의 관계에 대하여 조사하고, 형상회복효과 및 형상기억효과를 나타내는 열처리조건을 정립하여 형상기억거동의 특징 및 형상기억기구를 정립하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 합금소재는 고순도의 In (99.99%), Pb(99.99%) 및 Sn(99.999%)을 사용하였으며, 도가니로부터의 오염을 피하기 위하여 비소모 전극형 아르곤-이크용해로를 이용하여 20g의 잉곳을 제작하였다. 마이크로 편석을 없애기 위하여 5회 이상 반복하여 용해하였다. 용체화처리를 403±1 K에서 72시간 동안 실시하였으며, In-(12~15) at.%Pb합금 및 In-(0~20) at.%Sn합금을 제작하였으며, 시료제작 후의 질량변화는 0.1% 이하였다. 제작한 합금을 적당한 두께로 압연하여 소정의 열처리를 실시하여 격자상수 측정용 및 형상기억거동 관찰용 시료로 제작하였다. 형상기억거동 관찰은 길이 20 mm, 폭 1.0 mm, 두께 0.15±0.05 mm인 다결정 박편을 이용하여 평가하였다. 가열 및 냉각과정의 격자상수변화는 XRD를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 In-(12~15) at.%Pb 합금

3.1.1 가열 · 냉각과정의 결정구조변화

Fig. 1은 In-12.5 at.%Pb합금의 가열과정에 대한 200반사 회절곡선의 변화이다. Fig. 1(a)는 410 K에

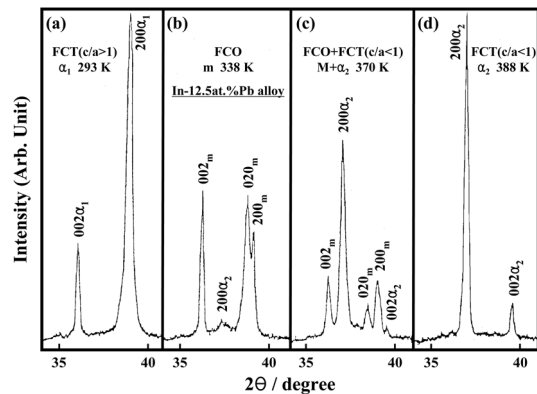


Fig. 1. A series of 200 X-ray reflection profiles (CuK α) from an In-12.5 at.%Pb alloy on heating. (a) 293 K, $fcc(c/a > 1)$, (b) 338 K, $fco(m) > fct(c/a < 1)$. The intermediate phase (m) is a metastable one which is observed both on cooling and heating. (c) 370 K, $fco + fct(c/a < 1)$, (d) 388 K, $fcc(c/a < 1)$. This result shows that the alloy transforms from the $fcc(c/a > 1)$ phase to the $fcc(c/a < 1)$ phase via the intermediate fco phase on heating.

서 6×10^5 s 동안 균질화처리 실시 후, 노냉하여 실온(293 K)에서 측정된 200반사 회절곡선이다. 회절곡선은 저온상(α_1 상, $fcc, c/a > 1$)의 200 α_1 반사와 002 α_1 반사에 의한 2개의 피크가 나타났다. Fig. 1(b)는 이 시료를 8.3×10^{-3} K/s로 가열하여 338 K에서 측정된 회절곡선으로, 3개의 피크와 새롭게 형성된 고온상(α_2 상)에 의한 약한 강도의 200 α_2 피크가 나타났다. 또한, 111, 220, 311 및 222 반사선을 해석한 결과, 3개 피크의 반사지수는 이 온도에서 시료의 결정구조가 면심사방정(fco)이라고 설명될 수 있으며, fco 상을 m 상이라고 하였다. 특히, 온도를 370 K까지 올리면(Fig. 1(c)), 200 m 및 020 m 피크는 더욱 분리되지만, 피크강도는 온도상승으로 인하여 감소하였다. 이에 반하여, 200 α_2 피크강도는 증가하였는데, 이것은 시료 대부분의 결정립이 고온상(α_2 상)으로 되었다는 것을 시사한다. Fig. 1(d)와 같이 388 K에서는 m 상의 피크는 완전히 사라졌으며, 이 온도에서 시료의 모든 결정은 α_2 상으로 된 것을 알 수 있다. Fig. 2는 In-12.5 at.%Pb합금의 격자상수와 온도변화와의 관계이다. 냉각과정에 대한 격자상수의 변화를 살펴보면, 고온상(α_2 상, $fcc, c/a < 1$)의 경우는 360 K 부근에서 중간상인 fco 상(m 상)으로 상변태가 일어나며, 이후 온도저하에 따라 fco 상의 격자상수 a 와 b 가 근접하는 연속적인 변화를 나타내며

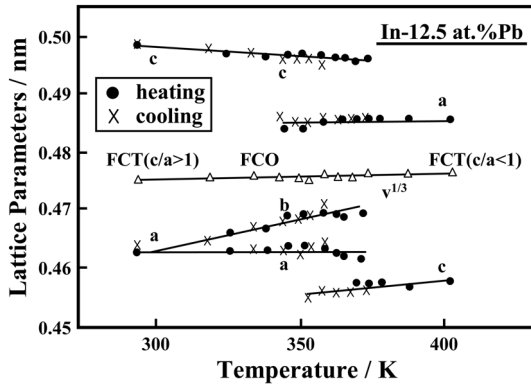


Fig. 2. Variation of lattice parameters with temperature for the In-12.5 at.%Pb alloy which was shown in Fig. 1. The curves show that the $fct(c/a > 1) \rightleftharpoons fct(c/a < 1)$ transformation is a $fct(c/a > 1) \rightleftharpoons fco(m) \rightleftharpoons fct(c/a < 1)$ phase transformation.

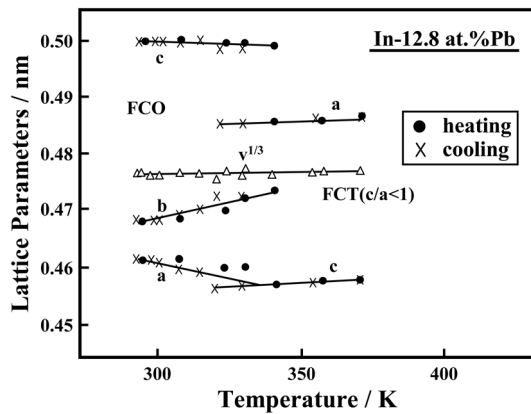


Fig. 3. Variation of lattice parameters with temperature for an In-12.8 at.%Pb alloy. The intermediate fco phase is observed at room temperature.

실온부근에서 저온상(α_1 상, fct , $c/a > 1$)으로 된다. 고온상(α_2 상) \rightleftharpoons 중간상(m 상)의 상변태에서 격자상수 변화는 불연속적이며, 상변태 시의 체적변화는 0.3%이었으며, 중간상(m 상) \rightleftharpoons 저온상(α_1 상)의 상변태에서는 체적변화가 나타나지 않았다. 따라서 $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태는 단순한 정방정 간의 상변태가 아니라 중간상(m 상)으로서 면심사방정(fco)이 존재하는 것을 알 수 있다. 이 결과를 입증하기 위하여 Pb 함유량을 증가시켜 변태점을 낮게 하여 실험을 실시하였다. Fig. 3은 In-12.8 at.%Pb 합금에 대한 격자상수 변화이다. 330 K에서 $\alpha_2 \rightleftharpoons m$ 상변태가 일어나며, 실온부근에 fco 상(m 상)이 존재한다. 그러나 In-12.8 at.%Pb 합금

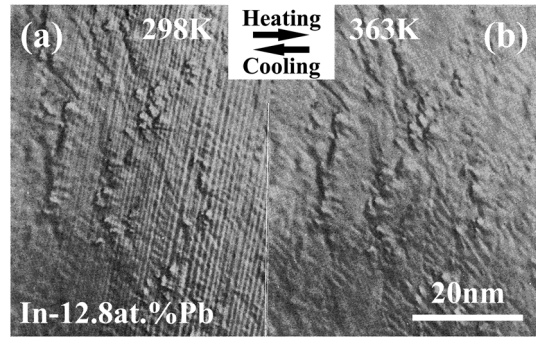


Fig. 4. Optical micrographs showing the change of the surface relief with temperature for an In-12.8 at.%Pb alloy. This alloy was polished chemically at 360 K and cooled, and subsequently heated up to high temperature. (a) 298 K, fco phase, (b) 363 K, $fct(c/a < 1)$. The surface of the fco alloy shows a banded structure due to $\{110\}$ transformation twinning, but after heating banded markings disappeared in the high temperature fct phase.

을 410 K에서 6×10^5 s 동안 균질화처리 후 천천히 노냉하여 실온에서 약 40일 방치한 시료는 평형상인 α_1 상과 α_2 상이 공존하는 것을 X선 회절측정으로 확인하였으며, Pb 함유량이 많은 In-13.0 at.%Pb 합금은 실온에서도 고온상(α_2 상)이 그대로 존재하였다. 따라서 일반적인 가열·냉각속도(8×10^{-3} K/s 이상)에서는, 종래의 $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ 라고 보고된 상변태는 준안정한 중간상(m 상)을 지나는 $\alpha_1 \rightleftharpoons m \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태가 일어난다고 판단된다.

3.1.2 표면변화 관찰

Fig. 4는 실온에서 fco 상(m 상)인 In-12.8 at.%Pb 합금의 $m \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태에 대한 표면변화를 관찰한 결과이다. Fig. 4(a)는 고온상(α_2 상)상태(약 360 K)에서 표면을 연마한 후, 298 K까지 공랭한 저온상의 표면 이미지이다. 시료 표면 전체에 수 100 nm 폭의 미세한 밴드형태의 표면기복구조가 관찰되었다. 라우에법을 이용하여 해석한 결과, 이 밴드구조는 $\{110\}_{\alpha_2}$ 쌍정이었으며, 이 시료를 3.3×10^{-2} K/s로 가열하면 338 K에서 밴드기복이 burst적으로 소멸하여 결정립 전체는 고온상(α_2 상)으로 된다. Fig. 4(b)는 363 K에서의 이미지로 표면기복은 완전히 소멸되어 표면연마 직후의 상태와 동일한 표면상태를 나타내었다. $\alpha_2 \rightleftharpoons m$ 상변태에 따른 쌍정구조에 의한 표면기복변화가 나타났기 때문에 이 경우의 상변태는

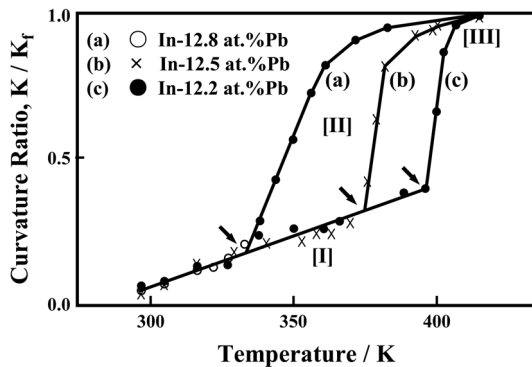


Fig. 5. Shape recovery with increasing temperature for In-12.2, 12.5 and 12.8 at.%Pb alloys. The shape recovery is estimated by the curvature ratio (K/K_f). K_f denotes the final curvature of the specimen, and K the curvature at each temperature. The curve is divided into three stages, I, II and III. In the stage I the rate of shape recovery is constant, being independent of alloys. The arrows indicate the $fcc \rightarrow fct$ ($c/a < 1$) reverse transformation temperature on heating.

원자의 전단운동에 의해 일어나는 마르텐사이트변태라는 것을 알 수 있다. 가열 및 냉각과정에 대한 In-12.8 at.%Pb합금의 $\alpha_2 \rightleftharpoons m$ 상변태점은 $M_s = 328$ K, $A_s = 338$ K이며, 변태온도의 히스테리시스 ($A_s - M_s$)는 10 K이었다. 또한, In-12.5 at.%Pb합금의 $\alpha_1 \rightleftharpoons m \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태에 대해서도 표면기복변화를 관찰하였다. $m \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태에 대해서는 In-12.8 at.%Pb합금과 동일한 변화를 나타냈으며, 변태점은 $M_s = 368$ K, $A_s = 378$ K이며, 변태온도의 히스테리시스는 10 K이다. $m \rightleftharpoons \alpha_1$ 상변태는 m 상에 존재한 표면기복구조가 변화하지 않고 저온상(α_1 상)으로 변태하였으며, 또한 m 상의 상태로 냉각하여 α_1 상으로 상변태 시킨 경우에도 표면기복은 일어나지 않았다.

3.1.3 형상기억거동

Fig. 5는 각 온도에서의 형상회복을 평가한 결과이다. 293 K에서 12.2 및 12.5 at.%Pb합금은 fct 결정구조이며, 12.8 at.%Pb합금은 fcc 결정구조를 갖는다. 그래프의 화살표는 X선 회절법으로 결정된 $m \rightarrow \alpha_2$ 역변태점(A_s 점)을 나타낸다.

3.2 In-(0~20) at.%Sn 합금

3.2.1 실온에서의 결정구조

Fig. 6은 실온(296 ± 1 K)에서 약 430 ks 동안 유

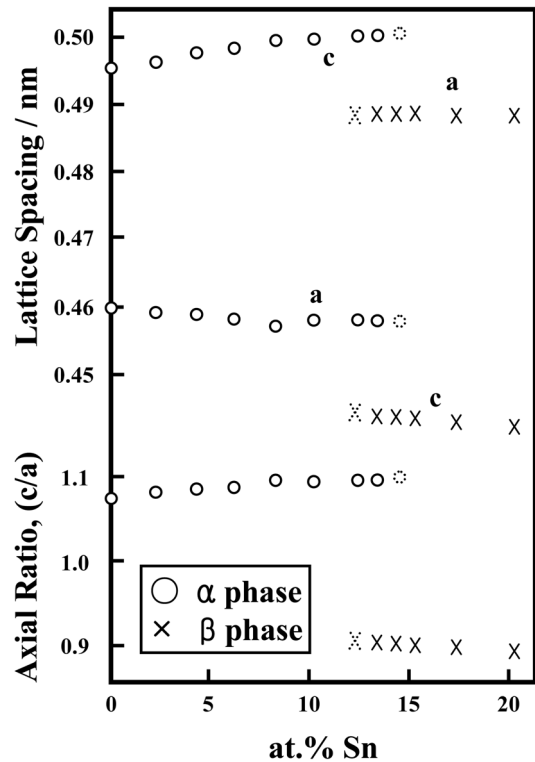


Fig. 6. Lattice spacings and the axial ratio (c/a) with increasing Sn content. The symbols (\circ and \times) drawn by dotted lines represent that a corresponding phase is observed faintly.

지시킨 다결정시료의 X선 회절결과로부터 Cohen의 해석법[11]으로 구한 Sn 함유량에 대한 격자상수 및 축비 c/a 의 관계이다. Sn을 약 8%까지 첨가하면 c 축이 증가하지만, Sn 함유량이 그 이상이 되면 변화는 없다. X선 회절을 이용하여 상대강도를 측정된 결과, In-(0~11) at.%Sn합금은 In에 Sn이 무질서하게 치환고용된 α 상($fct, c/a > 1$)을 나타내었다. In-(11~15) at.%Sn합금은 α 상과 β 상($fct, c/a < 1$)이 공존하는 2상이었다. Sn 함유량이 (15~20) at.%Sn합금은 β 상의 회절선만이 나타났으며, β 상에서는 α 상과는 다른 결정축이 선택되기 때문에 Sn 함유량의 증가에 따라 a 축은 약간 증가하며, c 축은 약간 감소한다. 각 조성의 합금을 403 K에서 864 ks 동안 어닐링 후 8.3×10^{-3} K/s (0.5 K/min)로 실온까지 냉각하여 관찰한 결과, 어닐링에 의한 뚜렷한 결정립의 조대화는 나타나지 않았으나 소수의 결정립에는 수 100 μm 크기의 어닐링 쌍정이 나타났다. Sn 함유량

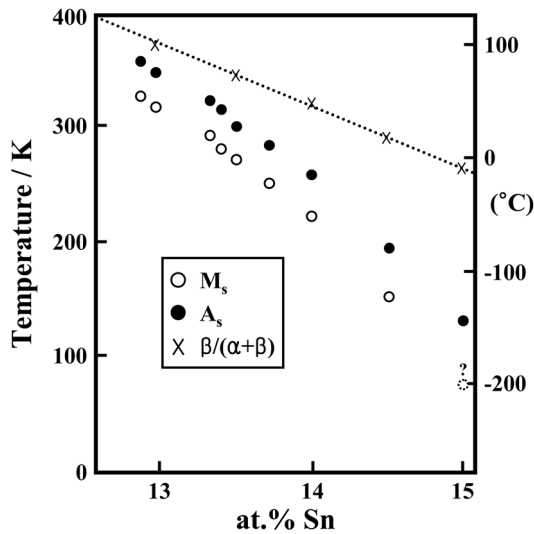


Fig. 7. Change of M_s and A_s points with increasing Sn content. The phase boundary between β and $\alpha+\beta$ phases is also shown by the broken line.

이 0~11 at.%Sn합금은 *fcc*의 α 상이지만 변태쌍정구조는 나타나지 않았다. In-(11~15) at.%Sn합금은 α 상에 β 상, 또는 β 상에 α 상이 석출한 조직을 나타내었다.

3.2.2 냉각조건과 형상기억효과

상태도로부터 403 K에서 고온상(β 상)으로 예상되는 In-(12~15) at.%Sn합금에 대하여 형상기억효과를 조사하였다. 403 K에서 유지시킨 원형상의 시료를 액체질소(77 K) 속에 넣어 급냉처리(냉각속도 : 100 K/s 이상) 후, 실온에서 온도를 상승시켰을 때 Sn 함유량이 12.9~15.0 at.%Sn인 합금에서 형상회복거동이 나타났다. 또한, 이 중에서 Sn 함유량이 14.0~15.0 at.%Sn인 합금은 액체질소온도부터 실온까지 뚜렷한 형상회복거동을 나타내었기 때문에 형상기억효과를 나타내는 합금조성의 박판시료를 담금질온도 403 K에서 1.8 ks 동안 유지시킨 후 담금질액(매칠알콜 + 액체질소)중에 급냉시켜 형상기억효과를 조사하였다. Fig. 7은 형상기억효과가 나타난 초기의 담금질액의 온도(본 실험에서는 이 온도를 M_s 점이라고 함)와 Sn 함유량의 관계이다. 그래프에 A_s 점(후술하는 형상회복곡선의 단계 I과 단계 II_a와의 경계온도) 및 평형상태도로부터 구한 $\beta/(\alpha + \beta)$ 상 경계선을 나타

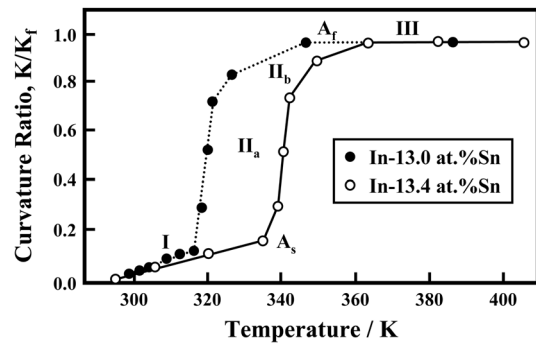


Fig. 8. Shape recovery with increasing temperature. The shape recovery is estimated by the curvature ratio (K/K_f). K_f represents the final curvature of the specimen, and K the curvature at each temperature. The curve is divided into three stages, I, II and III. It is noted here that the stage II is further divided into two stages, II_a and II_b. A_s and A_f are temperatures at which the re-transformation starts and finishes, respectively.

내었다. In-(12.9~13.4) at.%Sn합금은 M_s 점이 실온보다 약간 높을 뿐이므로 403 K에서 비교적 빨리 공랭(냉각속도 : 5 K/s)시켜도 형상기억효과가 나타났다. 그러나 이와 같은 담금질조건의 시료는 403 K에서 액체질소 중에 급냉시킨 시료에 비하여 형상회복량이 작은 형상기억효과를 나타내었다. 따라서 In-(12.9~15.0) at.%Sn합금은 급냉처리조건에 따라 형상기억효과의 유무에 관련된 상태, 즉 평형상태에서 예상되지 않는 준안정상태를 실현할 수 있다.

3.2.3 형상회복거동의 특징

Fig. 8은 실온 이상에서 형상회복이 뚜렷한 In-13.0 at.%Sn합금과 In-13.4 at.%Sn합금의 초기 가열과정에 대한 형상회복거동이다. 형상회복율은 시료 곡률에 대한 각 온도에서의 시료곡률비로서 정의하였다. 각각의 곡선은 3개의 단계인 I, II 및 III으로 분류하였다. 단계 I에서는, 도달형상회복율은 10% 정도로 작지만, Sn 함유량이 적은 합금이 큰 것을 알 수 있다. 또한, 단계 I에서의 직선의 경사, 즉 형상회복속도는 Sn 함유량이 많은 합금이 큰 것이 특징이다. 단계 II는 급격한 형상회복이 일어나는 단계 II_a와 서서히 형상회복이 일어나는 단계 II_b로 나누었다. 단계 II_a의 형상회복은 Sn 함유량에 관계없이 2 K 정도 좁은 온도영역에서 일어나며, 이 단계에서 도달형상회복율은 75%이다. 단계 III에서는 곡선의

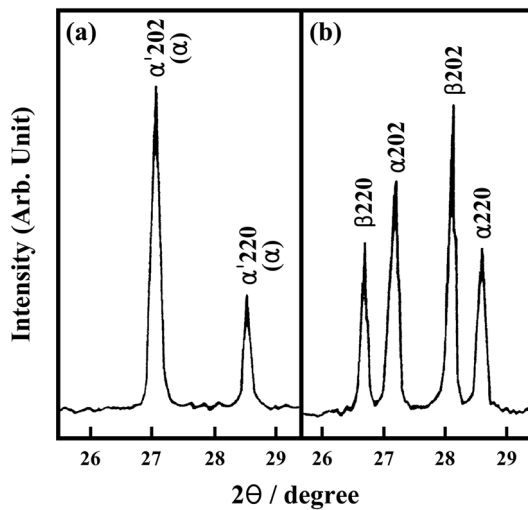


Fig. 9. Intensity profiles of an In-13.0 at.%Sn alloy. (a) after quenching, and (b) after keeping at room temperature for 40 days.

경사가 나타나지 않아 형상회복이 단계 II에서 모두 끝난 것을 알 수 있다.

3.2.4 급냉시료의 결정구조

Fig. 9는 액체질소 중에 급냉처리(Fig. 9(a)) 및 급냉 후 3.46 Ms(40일) 동안 실온에서 유지(Fig. 9(b))시킨 In-13.0 at.%Sn합금의 박판시료에 대한 X선 측정결과이다. 급냉시킨 시료의 회절선은 결정 전체가 단상(급냉상; α상)인 것을 알 수 있으며, 실온에서 유지시킨 시료는 시간의 경과에 따라 β상이 혼재되어 40일 후에는 서냉시킨 시료와 동일한 (α + α)인 2상 공존상태인 것을 알 수 있다.

4. 결 론

In-Pb 및 In-Sn합금의 열처리조건에 따른 상변태 거동의 특징 및 형상기억기구에 대하여 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. In-Pb합금에서 8×10^{-3} K/s 이상의 가열·냉각속도에서는 $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태가 아닌 준안정한 중간상(m상)을 지나는 $\alpha_1 \rightleftharpoons m \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태가 일어난다.

$m \rightleftharpoons \alpha_2$ 상변태에서는 저온상(m상)의 시료표면에 {110}쌍정에 의한 밴드형태의 표면기복이 일어나며 가열과정에서 소멸되며, 이와 같은 상변태는 원자의 전단변형에 의한 마르텐사이트변태이다.

2. In-(0~11) at.%Sn합금은 실온에서 무질서 고용체인 α상($fcc, c/a > 1$)이며, In-(11~15) at.%Sn합금은 α상과 β상($fcc, c/a < 1$)의 2상 공존조직이고, In-(15~20) at.%Sn합금은 β상이며, 변태쌍정구조는 나타나지 않았다.

3. In-Sn합금에서, 형상기억효과를 나타내는 합금에 대한 M_s 점 및 A_s 점의 측정으로 변태온도 히스테리시스는 Sn 함유량의 증가에 따라 29~40 K 정도 변화하였으며, 히스테리시스는 열탄성형 마르텐사이트변태보다 크기 때문에 변태방식도 burst적이다.

4. In-(12~15) at.%Pb합금 및 In-(12.9~15.0) at.%Sn합금에서 뚜렷한 형상기억효과가 나타났다.

참고문헌

1. Y. M. Jin and G. J. Weng : Thin Solid Films, **376** (2000) 198.
2. Y. Koyama and H. Suzuki : Acta Metall., **37** (1989) 597.
3. Y. Sutou, Y. Imano and N. Koeda : Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 4358.
4. T. Maeshima, S. Ushimaru and K. Yamauchi : Proc. Inter. Conf. Martensitic Transformations, (2006) 844.
5. I. A. Arbutova, Y. N. Koval and V. V. Martynov : The Physics of Metals & Metallography, **36** (1973) 202.
6. K. Yonemitsu, Y. Kageyama and H. Sato : J. Phys. F, Metal physics, **11** (1981) 1449.
7. K. Yonemitsu, K. Nakayama and H. Sato : J. Phys. F, Metal physics, **16** (1986) 1625.
8. G. M. Preece and H. W. King : Acta Met., **17** (1969) 21.
9. T. Heumann and B. Predel : Z. Metallk., **57** (1966) 50.
10. E. A. Shunk : Constitution of binary alloys, McGraw-Hill, New York, (1969).
11. M. Cohen, P. B. Sewell and D. F. Mitchell : Surface science, **33** (1972) 535.