(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C22C 38/04
C22C 38/40

(45) 공고일자 1995년02월11일
(11) 공고번호 특1995-0001112

(21) 출원번호 특1992-0011732
(22) 출원일자 1992년07월02일
(65) 공개번호 특1994-0002369
(43) 공개일자 1994년02월17일

(71) 출원인 주식회사 우진 이성범
경기도 용인군 구성면 마북리 534

(72) 발명자 백승한
경기도 성남시 신흥 2동 신흥주공아파트 123-1102
손용철
서울특별시 관악구 봉천 8동 918-11

(74) 대리인 이영규

*심사관 : 박기학 (책자공보 제3869호)*

# (54) 형상기억 효과 및 내식성이 우수한 철계 형상기억합금 및 이의 제조방법

## *요약*

내용없음.

## *대표도*

*도1*

## *명세서*

[발명의 명칭]

형상기억 효과 및 내식성이 우수한 철계 형상기억합금 및 이의 제조방법.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 트레이닝 횟수에 따른 형상기억효과의 변화도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 철계 형상기억합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로써, 특히 형상기억효과 및 내식성이 우수한 Fe-Mn-Si-Cr-Ni계 형상기억합금 및 이의 제조를 위한 특수한 열처리 방법에 관한 것이다.

일반적으로 형상기억합금은 저온 상태에서 변형을 가한 후 소정의 임계 온도이상으로 가열하게 되면 변태가 일어나면서 변형이전의 형상으로 되돌아 가는 특성을 갖는 합금을 일컬으며 이와 같은 합금 자체의 특성을 이용하여 유압장치의 배관조인트, 로보트 및 온도제어소자 등 여러 산업분야에 광범위하게 활용되고 있으며 그 적요분야는 계속 확대되고 있다.

종래의 대표적인 형상기억합금으로 Ti-Ni계 형상기억합금을 들 수 있는데 이 Ti-Ni계 형상기억합금은 연신율, 항복강도, 인장강도 및 인성들 우수한 기계적 성질을 보유하고 있어 여러 분야에 이용되고 있으나, 합금의 주요성분인 Ti 및 Ni의 가격이 고가일 뿐 아니라 그 제조 방법도 진공용해를 요하는 등 특수한 공정을 요하고 있으며 또한 기계가공, 신선 등의 상온가공이 어렵고 온도가 150℃ 초과시에는 사용이 불가능하여 그 적용범위가 상당히 제한되는 문제점을 내포하고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 연구개발이 활발히 진행되면서 최근에는 철계 형상기억합금이 다수 개발되어 발표되고 있으며 그중 대표적인 것을 소개하면 다음과 같다.

일본 특허공개공보소 61-223159호에는 Mn : 20-40%, Si : 3.5-8%, Cr, Ni, Co : 1% 이하, Fe : 나머지로 이루어진 고순도 철계 형상 기억합금이 개시되어 있고, 일본특허공개공보소 63-216940호에는 Mn : 15-30%, N : 0.03-0.3%, 나머지 Fe 및 불순물로 이루어진 형상기억합금과, Mn : 15-30%, N : 0.03-0.30%에 Cr : 15% 이하, Ni : 15% 이하, Si : 6% 이하, Co : 6% 이하, C : 0.5% 이하, Al : 0.5% 이하로 이루어진 성분으로부터 하나 또는 둘 이상의 성분을 첨가하고 나머지 Fe 및 불가피한 불순물로 이루어진 형상 기억합금에 대하여 기재하고 있고, 일본특개소 61-223161호에는 Si : 0.4-2%, Mn : 10-28%, 필요에 따라 C, Cr, Ni 중 1종 이상의 성분을 첨가하고 나머지 Fe로 된 형상기억합금이 개시도어 있다.

그러나 상기 철계 형상기업합금은 변형 후 원상으로 복귀하는 형상기억효과가 50-60% 정도의 낮은 수준에 불과하고 내식성이 만족할 만한 수준에 도달하지 못하여 특수용도의 사용에 한계가 있는 문

제점이 있다.

본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로서 약 300℃ 이상에서도 사용이 가능하고, 형상 회복율을 92% 이상으로 증가시키고, 내식성이 우수한 철계 형상기억합금 및 그 제조방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 중량%로 Mn : 14-18%, Si : 3-6%, Cr : 2-9%, Ni : 2-6%, Fe : 나머지로 조성된 형상기억 효과 및 내식성이 우수한 철계 형상기억합금과, 중량%로 Mn : 14-18%, Si : 3-6%, Cr : 2-9%, Ni : 2-6%, Fe : 나머지로 조성된 잉고트를 1100℃ 온도에서 24시간 유지하는 균질화 처리단계와, 상기 균질화 처리된 잉고트를 1050℃ 온도에서 열간압연한 후 소정의 두께로, 냉간압연하는 단계와, 상기 냉간 압연된 소재를 1050℃에서 1시간 용체화 처리를 행하는 단계와, 상기 용체화 처리를 해한 소재를 상온에서 일정률 변형한 후 600-750℃ 온도에서 10분간 유지시키는 과정을 2회부터 8회까지 행하는 트레이닝 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 철계 형상기억합금의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 Fe-Mn계를 기본 성분으로 하여 냉간 가공성을 해치는 Si의 함량을 낮추고 냉간가공성의 향상에 기여하는 Cr을 첨가혹 형상기억효과를 증진시켜주는 Ni을 적정량 첨가하는 것을 특징으로 하고 있으며, 또한 냉간가공 후, 트레이닝 하는 열처리 공정을 수행함에 따라 조직내의 입자 미세화 및 서브 그레인(subgrain)생성을 도모하여 강화된 조직을 얻고 강화된 조직이 변형시 전위의 움직임을 방해하기 때문에 그 변형이 ε→γ 상변태에서만 일어나도록 하여 결과적으로 형상기억효과를 증진시키는 형상기억합금의 제조방법을 특징으로 한다.

여기에서 트레이닝이란 형상기억능의 향상을 위하여 행하는 열처리 방법으로써 상온에서 수% 변형한 후 Af 이상으로 가열하여 γ상으로 역변태시키는 열처리 싸이클을 1회-10회 까지 되풀이 하는 것을 말하며 형상회복 스트레인(strain)을 향상시키기 위하여 사용된다. 이에 대한 실험 데이터가 제1도에 나타나 있는데 제1도는 4% 변형을 가한 소재를 700℃ 온도에서 10분간 유지하는 과정을 반복하는 트레이닝을 행할 때 트레이닝 횟수에 따른 형상기억효과의 변화를 나타낸 그림으로써 2-3회시에 90% 이상의 높은 형상 기억효과를 나타내면서 포화치에 도달하였으며 그 이후 8회까지는 트레이닝 횟수를 증가시켜도 형상기억효과는 일정하게 유지되는 것을 나타낸다.

도면에 나타난 바와 같이 2회 이상 트레이닝 형상 기억능이 트레이닝 하기 전보다 약 2배 이상 증가함을 알 수 있는데 이는 트레이닝을 하면 응력유기 마르텐사이트가 생성되는 응력이 낮아지고 모상(γ)의 항복강도는 높아지기 때문에 트레이닝에 의해서 모상의 슬립변형이 억제되고 응력에 의한 ε 마르텐사이트가 쉽게 생성되기 때문이다.

이하에 본 발명 합금원소와 열처리 조건을 한정하는 이유에 대하여 설명한다.

Mn은 오스테 타이느 안정화 원소로써 그 함유량이 18%를 초과하는 경우 형상기억능이 감퇴되고 14% 미만 첨가시 응력에 의한 ε상의 형성이 곤란하여 형상기억효과가 저하된다.

Si는 γ→ε의 상변태를 촉진시키는 원소로써 형상기억효과의 중진에 매우 유익한 원소이다. 그러나 그 함량이 6%를 초과하게 되면 $Fe_3Si$ 등의 금속간 화합물을 형성하게 되어 냉간 가공성을 해치게 되므로 3-6%로 제한한다.

Cr은 γ→ε 상변태를 용이하게 하고 냉간 가공성과 내식성의 향상에 기여하는 원소로써 그 함량이 9%를 초과하는 경우 고온가공성 및 형상기억효과면에 나쁜 영향을 미치며, 2% 이하인 경우 내식성 및 냉간가공성이 떨어진다.

Ni는 오스테나이트 생성원소로써 α′ 상을 억제하여 ε상을 도입하여 형상기억효과를 증진시켜 주는 원소이나 2-6% 범위를 벗어나면 형상기억효과의 감소를 초래한다.

본 발명합금의 잉고트를 1100℃ 온도에서 24시간 균질화 처리하는 이유는 본 발명합금의 주원소인 Mn은 주조시 편석을 일으키므로 주조된 잉곳트는 고온에서 가열하여 고농도의 Mn을 저농도구역으로 확산시켜 Mn조성을 균일하게 하기 위해 균질화처리는 하는데, 1100℃보다 온도가 낮으면 확산속도가 느려서 균질화시간이 40시간 이상이 소요되어 제조단가 상승요인이 되며, 1100℃ 이상의 고온으로 균질화처리를 하면, 12시간 이내로 단출시킬 수 있으나 주조시 Mn이 편석된 결정립계의 국부적 용융현상이 일어날 위험이 있다. 따라서 1100℃ 온도에서 24시간 균질화하는 것이 가장 적절하다.

상기 균질화 처리된 잉고트를 1050℃ 온도에서 영간압연 후 냉간압연하는 이유는 냉간압연을 통하여 ε마르텐사이트와 전위를 증가시키면 응력 유기 ε마르텐사이트의 생성을 용이하게 하며, 이때 생성되는 응력유지 ε마르텐사이트는 형상기억효과를 향상시키기 때문이다.

상기 냉간입연된 소재를 1050℃에서 1시간 용체화 처리하는 이유는 1050℃를 초과하여 가열하는 경우 온도가 너무 높아 결정립이 조대화되어서 인장강도 등 기계적 성질이 나빠지며, 1050℃ 미만으로 가열하면 온도가 너무 낮아 결정립이 미세화되어 인장강도는 상승하나 Ms가 낮아져 ε마르텐사이트가 적게 생성되므로 형상기억효과가 감소하게 된다.

상기 용체화 처리한 소재를 상온에서 일정률 변형한 후 600-750℃ 온도에서 10분간 유지시키는 과정을 2회 이상 8회까지 행하는 트레이닝을 수행하는 이유는 2회 이상 트레이닝시에는 도입된 전위가 초기에는 응력유기 ε마르텐사이트의 핵생성처로 작용하여 모상의 슬립변형을 억제하며, 응력에 의한 ε마르텐사이트를 생성시켜 형상기억효과를 증가시키지만, 8회 이후부터는 오히려 과잉전위의 존재로 역변태시에 γ/ε계면의 이동을 방해하므로써, 형상기억효과가 감소한다.

이하에 본 발명의 실시예를 기재한다.

[실시예]

먼저 철과 망간과 크롬을 적정량으로 평량하여 용해로에 혼합장입한다.

장입된 재료를 용해한 후 니켈과 실리콘을 추가로 적정량 첨가형 표1의 성분 조성을 갖는 잉고트를 제조하고 표2의 조건에 따라 열처리 및 가공을 행하였다.

이와 같은 조건으로 제조된 합금의 형상기억효과와 내식성이 표3에 나타나 있다.

*[표 1]*

본 발명합금과 종래 합금의 화학조성

| 시료번호 | Mn(%) | Si(%) | Cr(%) | Ni(%) | Fe(%) | 비 고 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15.05 | 5.48 | 8.72 | 5.10 | 나머지 | 본발명 |
| 2 | 16.92 | 4.82 | 5.81 | 4.43 | 나머지 | 본발명 |
| 3 | 14.78 | 3.91 | 4.72 | 3.82 | 나머지 | 본발명 |
| 4 | 10.05 | 2.74 | 1.02 | 1.23 | 나머지 | 비교합금 |
| 5 | 18.5 | 0.5 | — | 2.5 | 나머지 | 종래합금 (일특개소 63-216946) |

*[표 2]*

| 시료번호 | 균질화 처리 | 열간압연 | 냉간압연 | 용체화처리 | 트레이닝 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1100℃, 24시간 | 1050℃ | 10% 가공 | 1050℃, 1시간 | 700℃, 10분유지 트레이닝 횟수 : 2회 |
| 2 | 1100℃, 24시간 | 1050℃ | 10% 가공 | 1050℃, 1시간 | 700℃, 10분유지 트레이닝횟수 : 6회 |
| 3 | 1100℃, 24시간 | 1050℃ | 10% 가공 | 1050℃, 1시간 | 700℃, 10분유지 트레이닝횟수 : 8회 |
| 4 | 1100℃, 24시간 | 1050℃ | 10% 가공 | 1050℃, 1시간 | — |
| 5 | 1200℃, 20시간 | 1200℃ | — | 1100℃, 1시간 | — |

*[표 3]*

| | 형상기억 효과(%) | 내식성 | 형상회복 온도(Af) | 비 고 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 95 | 양호(부동태막형성) | 275℃ | 본발명 |
| 2 | 95 | 양호(부동태막형성) | 304℃ | 본발명 |
| 3 | 96 | 양호(부동태막형성) | 290℃ | 본발명 |
| 4 | 45 | 불량(부동태형성안됨) | 120℃ | 비교합금 |
| 5 | 52 | 불량(부동태형성안됨) | 135℃ | 종래합금 |

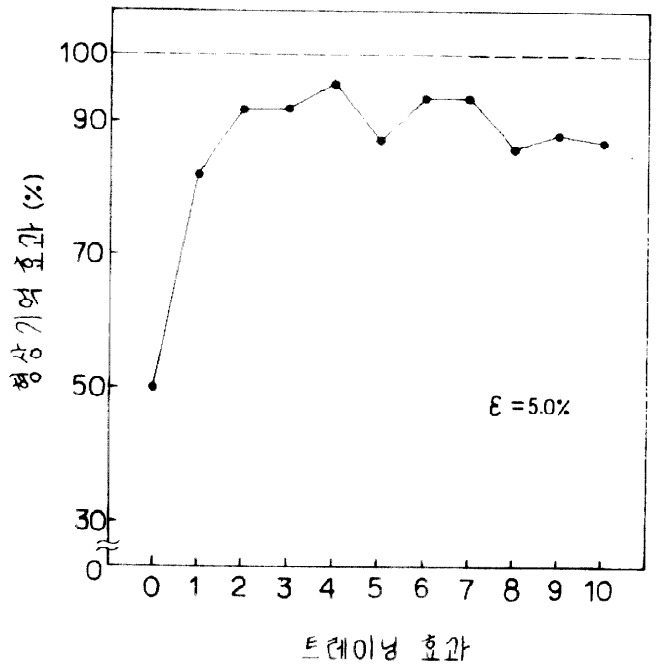
이상의 설명 및 실시예에서와 같이 본 발명에 의해 제조된 형상기억합금은 형상기억효과가 비교재 및 종래합금에 약 1.5-2배 정도 우수하며, 내식성은 부동태피막을 형성 할 정도로 우수함을 알 수 있었다.

또한 실용화하는 경우에 중요한 사용온도대역, 즉 형상회복온도가 종래 약 130℃ 정도에서 300℃로 약 150℃ 이상 향상되었기 때문에 실용화의 커다란 장애요소를 해결할 수 있다.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

중량%로 Mn : 14-18%, Si : 3-6% 이하, Cr : 2-9%, Ni : 2-6%, Fe : 나머지로 조성된 잉고트를 1100℃ 온도에서 24시간 유지하는 균질화 처리단계와, 상기 균질화 처리된 잉고트를 1050℃ 온도에서 열간압연한 후 소정의 두께로 냉간압연하는 단계와, 상기 냉간 압연된 소재를 1050℃에서 1시간 용체화 처리를 행하는 단계와, 상기 용체화 처리를 행한 소재를 상온에서 일정률 변형한 후 600-750℃ 온도에서 10분간 유지시키는 과정을 2회 이상 8회까지 행하는 트레이닝 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 형상기억효과 및 내식성이 우수한 철계 형상기억합금의 제조방법.

## 도면

### 도면1