

〈 論 文 〉

Fe-Mn 합금의 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력

李榮局 · 崔鍾述

연세대학교 공과대학 금속공학과

Driving Forces for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation of Fe-Mn Alloys

Young-Kook Lee and Chong-Sool Choi

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749

ABSTRACT

Dilatometric experiment and thermodynamic calculation have been performed to determine M_s , A_s and driving forces for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation of Fe-Mn alloys. The transformation temperatures (M_s , A_s , T_0) were decreased with increasing manganese content and were newly formulated as a function of manganese content. Driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation was increased from -75J/mole to -105J/mole with increasing manganese content from 15wt.% to 25wt.%. Transformation temperature hysteresis ($A_s - M_s$) was also increased from 50K to 80K with increasing manganese content from 15wt.% to 25wt.%. The small driving force ($-75\text{J/mole} \sim -105\text{J/mole}$) and small ΔT (50K~80K) for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation indicated that Fe-Mn alloys behave like thermoelastic martensitic alloys : We would like to call them semi-thermoelastic martensitic alloys.

1. 서 론

마르텐사이트변태에 대한 열역학적 연구의 중요한 목적중의 하나는 마르텐사이트변태에 필요한 구동력을 계산하는 것이다. 그러나 구동력 계산에 필요한 열역학적 자료들이 충분하지 않아서 다양한 합금계에서 일어나는 여러가지 마르텐사이트변태의 구동력에 대한 충분한 연구가 행해져 있지는 않은 실정이다. 열역학적 연구가 가장 많이 행해져 있는 Fe-C 강에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력은 약 $-1090 \sim -1210\text{J/mole}$ 정도인 것으로 알려져 있다¹⁾. 또한 Fe-30wt.%Ni 합금에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력은 약 -1300J/mole 이며²⁾, 그밖에 Fe-Si 합금³⁾, Fe-Cr 합금⁴⁾, Fe-Cr-Ni 합금⁵⁾의 마르텐

사이트변태에 필요한 구동력에 대해서도 계산된 바 있다.

한편, 철기 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동력에 대해서는 Fe-Ru 합금⁶⁾, Fe-Mn 합금^{7,8)}에 대해 몇몇 연구결과만이 보고되어 있는 정도인데, 그것은 철기 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태가 일어나는 합금의 종류나 조성범위가 매우 제한되어 있기 때문이다. Kaufman 등⁹⁾에 따르면, Fe-Ru 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력은 Ru의 함량에 관계없이 약 -210J/mole 정도이며, 이 값은 동일한 합금계에서 낮은 Ru 조성에서 일어나는 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력에 비해 매우 작은 값이라고 보고하였다. Fe-Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력은 Holden 등¹⁰⁾에 의해 계산

되었는데, Mn 함량이 15at.%Mn에서 25at.%Mn로 증가함에 따라 구동력은 약 -1000J/mole에서 약 -500J/mole 정도로 점차 감소한다고 보고하였다. 그러나 그 계산된 구동력값이 전반적으로 매우 크고, 또한 계산에 사용된 열역학 자료들이 전혀 보고되지 않아 그 후 Ishida¹¹⁾가 그 신뢰성에 관한 문제를 제기하였다. Ishida는¹¹⁾ 규칙용액 모델을 이용하여 Fe-Mn 합금에서 γ - ϵ 마르텐사이트변태의 구동력을 새로이 계산하였는데, 그 결과 Mn 함량에 관계없이 약 -270J/mole의 거의 일정한 값을 나타내었으며, 이 값은 Fe-Ru 합금에서 γ - ϵ 마르텐사이트변태의 구동력과 그의 유사한 값이라고 보고하였다. Ishida가 구한 구동력값(-270J/mole)은 그 후 다른 연구자들에 의해 인용되어 왔다¹²⁾. 그러나 최근 Takaki 등¹³⁾은 Fe-15wt.%Mn 합금의 γ - ϵ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력이 약 -90J/mole 정도로 매우 작은 값이라고 보고하였다.

이와 같이 Fe-Mn 이원계 합금에서 γ - ϵ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력의 값이 연구자에 따라 크게 차이가 나고, 또한 Mn 함량에 따른 구동력의 변화도 확실하지 않으므로 이에 대한 충분한 계산 및 실험적 검증이 필요하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Fe-Mn 합금의 열역학적 계산에 널리 사용되는 열역학 자료들^{8,14,15)}을 사용하고, 규칙용액모델을 기초로 하여 Mn 함량이 다른 여러 Fe-Mn 합금에 대해 온도에 따른 γ/ϵ 의 화학적 자유에너지차를 계산하고자 하였다. 이 열역학적 계산을 위해서는 γ 상과 ϵ 상 사이의 Fe 원자와 Mn 원자의 몰당 자유에너지차($\Delta G_{Fe}^{\gamma-\epsilon}$, $\Delta G_{Mn}^{\gamma-\epsilon}$)와 γ 상과 ϵ 상에서 Fe 원자와 Mn 원자 사이의 상호작용인자의 차이($\Delta Q_{FeMn}^{\gamma-\epsilon}$)가 온도에 대한 함수로 수식화 되어 있어야 하는데, 그 가운데 $\Delta G_{Fe}^{\gamma-\epsilon}$ 와 $\Delta G_{Mn}^{\gamma-\epsilon}$ 에 대해서는 본 연구자들이 최근에 온도에 대한 함수로 구하여 그 결과를 다른 연구자들의 결과와 비교·고찰하여 보고한 바 있다⁶⁾.

그러므로 이번 연구에서는 실험적으로 이들 합금의 γ - ϵ 마르텐사이트변태 개시온도(M_s 온도) 및 역변태 개시온도(A_s 온도)를 직접 측정하고, 또한 최근에 여

러 연구자들이 보고한 Fe-Mn 합금들의 M_s 온도 및 A_s 온도를 문헌을 통해 조사하여, γ 상의 자유에너지와 ϵ 상의 자유에너지가 같게 되는 온도인 T_0 온도를 실험적으로 구하고, 이 T_0 온도를 잘 예측하는 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma-\epsilon}$ 를 구하고자 하였다. 이렇게 구한 $\Delta G_{Fe}^{\gamma-\epsilon}$, $\Delta G_{Mn}^{\gamma-\epsilon}$, $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma-\epsilon}$ 를 규칙용액모델에 대입하여 Fe-Mn 합금에서 온도에 따른 γ - ϵ 의 화학적 자유에너지차를 계산하고, 실험으로 구한 각 합금의 M_s 온도에 해당하는 화학적 자유에너지차를 구함으로써 Mn 함량이 다른 여러 Fe-Mn 합금의 γ - ϵ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력을 구하고자 하였다.

2. 실험방법

전해철과 전해망간을 사용해서 Fe-(15~25)wt.% Mn 합금을 알곤 분위기중에서 고주파용해로를 이용하여 용해한 다음, 금형에 주조하여 잉곳을 제조하였다. 이때 각 합금에 불순물로 함유된 탄소(C)량은 약 0.02wt.%, 황(S)은 약 0.05wt.%이었다. 이 잉곳을 보호성 분위기중에서 1150℃에서 24시간 균질화처리한 후, 열간압연하여 두께 약 1mm인 판상시편을 제조하였다. 이 시편을 1050℃에서 1시간 동안 진공중에서 용체화처리를 행한 후 수냉하였다. 이들 합금의 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 역변태 개시온도(A_s 온도)는 열팽창계(dilatometer)를 사용하여 길이 10mm, 폭 5mm, 두께 1mm인 판상시편을 1K/sec의 가열속도로 573K까지 가열하면서 얻은 길이변화량-온도의 곡선으로부터 구하였고, γ - ϵ 마르텐사이트변태 개시온도(M_s 온도)는 573K에서 3분간 유지한 후, 다시 -1K/sec으로 냉각시키면서 얻은 길이변화량-온도의 곡선으로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mn 함량에 따른 M_s 및 A_s 점의 변화

그림 1은 본 연구에서 사용한 합금들의 γ - ϵ 마르텐사이트변태 개시온도(M_s 온도)를 다른 연구자들에

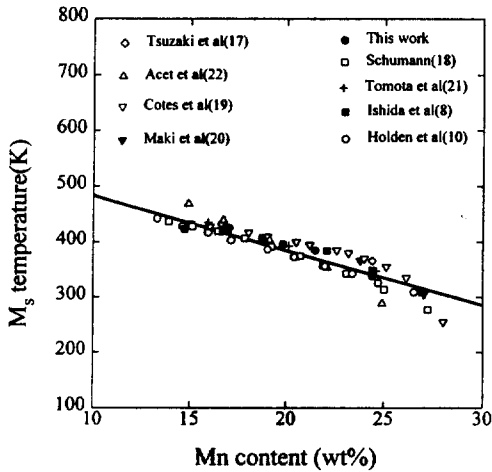


Fig. 1 Variation of M_s temperature of $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation with manganese content in Fe-Mn binary alloys. (Solid line indicates average M_s temperature)

의해 보고된 여러 Fe-Mn 합금의 M_s 온도와 함께 나타난 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 오스테나이트 안정화원소인 Mn 함량이 증가함에 따라 M_s 온도는 점차 낮아지고 있음을 알 수 있다. 그리고 여러 연구자들이 보고한 Fe-Mn 이원계 합금의 M_s 온도는 서로 잘 일치함을 알 수 있다. 물론 M_s 온도는 화학 조성 이외에도 오스테나이트 결정립 크기 등 미세조직에 의해서도 영향을 받지만^{12,23)}, 그림 1에 나타난 M_s 온도는 대개 1000℃ 부근에서 용체화처리를 행하였다는 점에서 초기 오스테나이트 결정립 크기는 유사할 것으로 생각되며, 또한 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 M_s 온도는 다른 마르텐사이트변태와 마찬가지로 용체화처리후 냉각속도에도 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 따라서 여러 연구자들이 측정한 M_s 온도를 평균하여 나타난 그림 1내의 굵은 실선은 Fe-Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 M_s 온도를 나타낸다고 할 수 있다. 비교적 실험데이터가 많은 Fe-(15~25)wt.%Mn 합금의 M_s 온도를 Mn 함량의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$M_s(K) = 582.3 - 9.89(\text{wt}\% \text{Mn}) \quad (1)$$

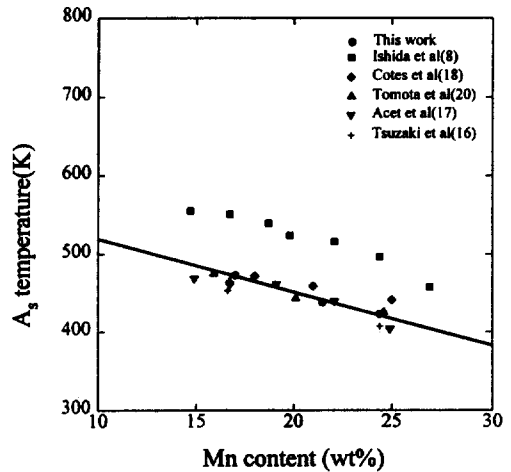


Fig. 2 Variation of A_s temperature of $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation with manganese content in Fe-Mn binary alloys. (Solid line indicates average A_s temperature)

그림 2는 본 연구에서 사용한 합금들의 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 역변태개시온도(A_s 온도)를 다른 연구자들이 측정한 A_s 온도와 함께 나타난 것이다. Ishida⁸⁾를 제외한 다른 연구자들의 시험결과는 비교적 최근에 측정된 A_s 온도들이다. 그림으로부터 Mn 함량이 증가함에 따라 A_s 온도도 M_s 온도와 마찬가지로 낮아지고 있음을 알 수 있는데, 이는 Mn 함량이 많을수록 오스테나이트상이 보다 저온까지 안정화되었음을 의미하는 것이다.

한편, Ishida 등⁸⁾이 측정한 A_s 온도는 다른 연구자들이 측정한 A_s 온도보다 전반적으로 높게 나타나고 있다. 즉, Ishida 등⁸⁾이 보고한 A_s 온도가 다른 모든 연구자들의 A_s 온도보다 더 높게 나타났다는 사실은 매우 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 그림 1에서 보는 바와 같이 M_s 온도는 다른 연구자들이 측정된 값과 거의 동일하지만 A_s 온도가 다른 연구자들이 측정된 값보다 높으면, 결국 오스테나이트상의 자유에너지와 마르텐사이트상의 자유에너지가 같게 되는 온도인 T_0 온도가 더 높게 되고, 이것은 곧 동일한 M_s 온도에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동력이 크게 나타

남을 의미하기 때문이다. 그래서 본 연구에서는 Ishida 등⁸⁾이 보고한 A_s 온도가 지나치게 높다고 판단되므로 Ishida 등⁸⁾이 측정한 A_s 온도를 제외하고 최근에 여러 연구자들이 보고한 A_s 온도만을 갖고 그 평균값을 구하였다. 이렇게 해서 얻어진 Mn 함량에 따른 A_s 온도를 그림 2에 굵은 실선으로 나타내었다. 이로부터 비교적 실험 데이터가 많은 Fe-(15~25)wt.%Mn 이원계 합금의 A_s 온도를 Mn 함량의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$A_s(K) = 588.2 - 6.85(\text{wt}\% \text{Mn}) \quad (2)$$

그림 1과 그림 2로부터 Mn 함량이 증가함에 따라 M_s 온도와 A_s 온도가 낮아지는 것은 Mn 함량이 많을수록 오스테나이트상이 안정화되기 때문인데, 이는 γ 상의 자유에너지와 ϵ 상의 자유에너지의 차이가 0이 되는 온도인 T_0 온도와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 따라서 여러 Mn 조성에서 실험적으로 T_0 온도를 구하고, 동시에 열역학적 계산으로 T_0 온도를 구하여 그 결과를 서로 비교하여 보기로 하였다. 먼저 실험적으로 구한 M_s 온도((1)식)와 A_s 온도((2)식)를 Kaufman 등²⁾이 제안한 다음과 같은 관계식에 대

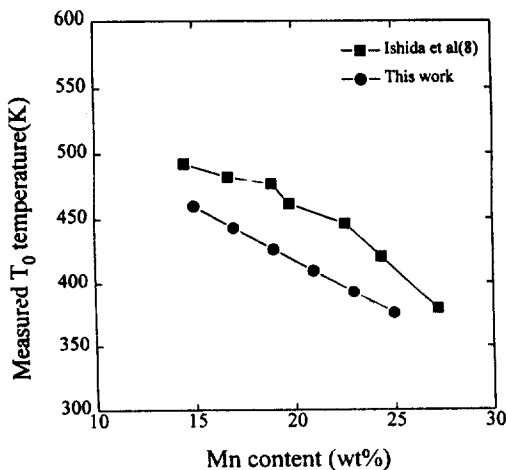


Fig. 3 Variation of T_0 temperature with manganese content in Fe-Mn binary alloys.

입하여 T_0 온도를 계산하여, 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

$$T_0 = \frac{1}{2}(A_s + M_s) \quad (3)$$

또한 그림 3에는 Ishida 등⁸⁾이 보고한 T_0 온도도 함께 나타내었다. 그림에서 Ishida 등⁸⁾이 측정한 T_0 온도는 본 연구에서 구한 T_0 온도보다 높게 나타나고 있는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 Ishida 등⁸⁾이 측정한 A_s 온도가 너무 높았기 때문이다.

3.2 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 대한 열역학적 계산

γ 상의 자유에너지와 ϵ 상의 자유에너지가 같게 되는 온도 즉, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = 0$ 이 되는 온도인 T_0 온도를 열역학적 모델을 이용하여 계산하였다. Fe-Mn 이원계 합금에서 γ 상과 ϵ 상 사이의 화학적 자유에너지차는 화학조성과 온도에 의존하는데, 이를 규칙용액모델을 이용하여 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = & X_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + X_{Mn} \Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \\ & + X_{Fe} X_{Mn} \Delta \mathcal{L}_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \end{aligned} \quad (4)$$

위의 식에서 X_{Fe} , X_{Mn} 은 각각 Fe와 Mn의 원자분율이고, $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$, $\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 는 γ 와 ϵ 사이의 Fe 원자와 Mn 원자의 몰당 자유에너지차, $\Delta \mathcal{L}_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 는 γ 상과 ϵ 상에서 Fe 원자와 Mn 원자사이의 상호작용인자(interaction parameter)의 차이이다.

(4)식을 계산하기 위하여 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 와 $\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 는 최근에 본 연구자들이 각각 Blackburn 등¹⁴⁾과 Breedis 등¹⁵⁾이 보고한 자료를 토대로 하여 구해서 이미 보고¹⁶⁾한 바 있는 다음과 같은 식을 계산에 사용하였다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \text{ (J/mole)} = & -821.85 + 1.685T + 0.00222T^2 \\ & (T: \text{절대온도(K)}) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \text{ (J/mole)} = & 3925.0 - 2.7T + 0.00455T^2 \\ & (T: \text{절대온도(K)}) \end{aligned} \quad (6)$$

한편, $\Delta \mathcal{L}_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 는 Breedis 등¹⁵⁾이 Mn 함량에 관계없이 약 -6693J/mole이라고 보고하였는데, 이 값을 사용해 T_0 온도를 계산해 보면 실험결과와 상당한

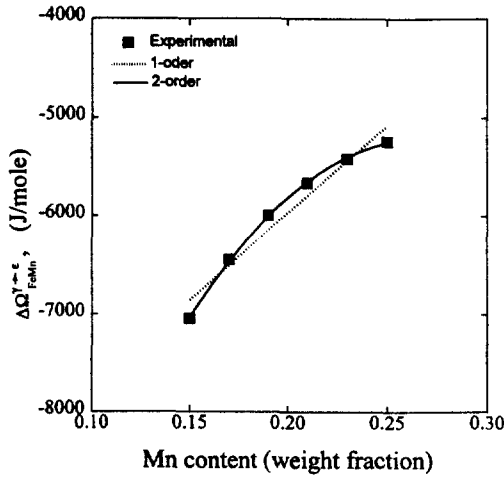


Fig. 4 Variation of $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ with manganese content in Fe-Mn binary alloys.

차이가 있다. 따라서 Ishida 등⁸⁾은 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 을 Mn 함량의 일차식으로 가정하고, 실험으로 구한 T_0 온도와 잘 맞도록 계수를 조정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha} \text{ (J/mole)} = -10834 + 22881X_{Mn} \quad (7)$$

그러나 앞서 설명한 바와 같이 Ishida 등⁸⁾이 실험적으로 구한 A_s 온도 자체가 다른 연구자들의 결과보다 매우 높기 때문에(그림 2 참조) (3)식에 대입하여 구한 T_0 온도가 높게 된다(그림 3 참조). 따라서 이와 같이 실험적으로 구한 높은 T_0 온도를 기준으로 하여 이에 맞도록 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 을 구한 (7)식은 당연히 신뢰하기 어렵다고 생각된다.

따라서 본 연구에서 새롭게 실험적으로 구한 T_0 온도(그림 3 참조)를 기준으로 하여 새로운 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 식을 구하고자 하였다. 그림 4는 (5)식과 (6)식을 (4)식에 대입하여 구한 Mn 함량에 따른 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 의 변화를 보여 주고 있다. Mn 함량이 증가함에 따라 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 는 증가하는 경향을 보이는데, 이를 수식화하기 위해 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 을 Mn 함량에 대한 1차식과 Mn 함량에 대한 2차식으로 회귀하여 그림에 함께 나타내었다.

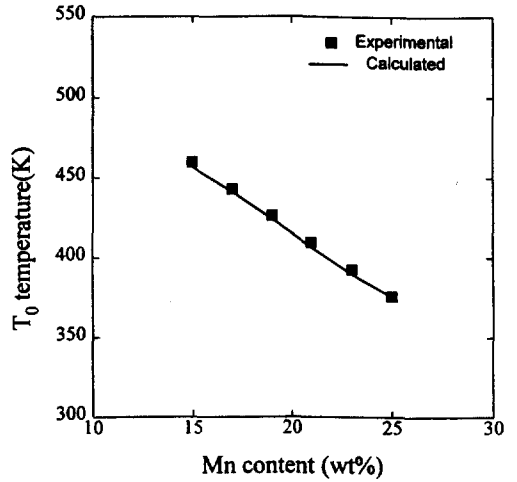


Fig. 5 Comparison between measured T_0 and calculated T_0 as a function of manganese content in Fe-Mn binary alloys.

그림으로부터 Mn 함량에 대한 2차식이 1차식보다 실험결과와 더 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 하여 본 연구에서 새로 구한 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha}$ 를 Mn 함량에 대한 2차식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta Q_{FeMn}^{\gamma\leftrightarrow\alpha} \text{ (J/mole)} = -14618.5 + 70288.5X_{Mn} - 131325.9X_{Mn}^2 \quad (8)$$

이와 같이 구한 (5)식, (6)식, (8)식을 (4)식에 대입하여 T_0 온도를 계산하였으며, 그 계산결과를 실험으로 구한 T_0 온도와 비교하여 그림 5에 나타내었다. 실험결과와 계산결과는 잘 일치하고 있으며, 이와 같은 계산결과로부터 Fe-(15~25)wt.%Mn 이원계 합금의 T_0 온도는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$T_0 \text{ (K)} = 580.1 - 8.217(\text{wt.\%Mn}) \quad (9)$$

그림 6은 Fe-Mn 합금의 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력을 조사하기 위하여 Fe-(15~25)wt.%Mn 합금에 대해 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 마르텐사이트변태시 화학적 자유에너지차를 온도에 대해 플롯한 것이다. 그림 중에는 실측한 각 합금의 M_s 온도도 함께 나타내었다. 그림으로부터 각 합금의 실측한 M_s

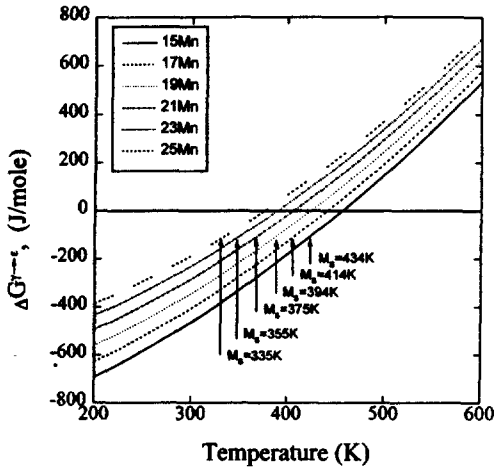


Fig. 6 Temperature dependence of free energy difference between γ austenite and ϵ martensite in Fe-(15~25)wt.%Mn binary alloys.

온도에 해당되는 자유에너지차, 즉 구동력을 구하여 그 값을 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Fe-Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동

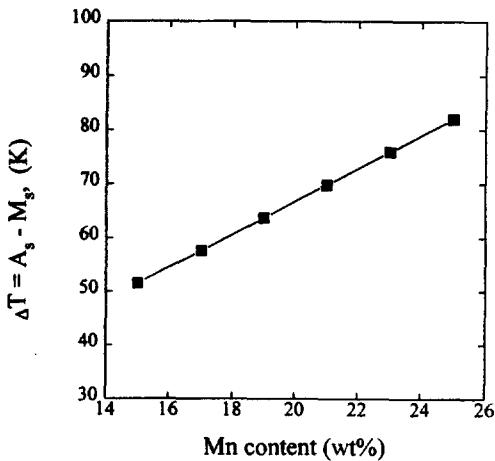


Fig. 7 Variation of driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation with manganese content in Fe-Mn binary alloys.

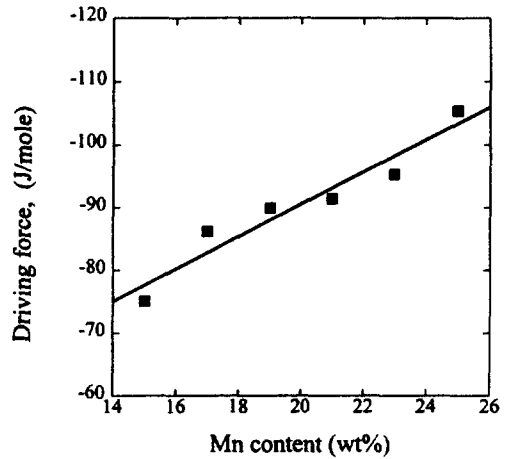


Fig. 8 Variation of transformation temperature hysteresis(ΔT) with manganese content in Fe-Mn binary alloys.

력은 Mn 함량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하여 15wt.%Mn 합금에서 약 -75J/mole이던 것이 25wt.%Mn 합금의 경우에는 약 -105J/mole로 약 -30J/mole 정도 증가하였다. 이와 같이 Mn 함량이 증가함에 따라 구동력이 증가하는 경향은 변태온도이력($\Delta T = A_s - M_s$)으로도 확인할 수 있다. Fe-Mn 합금에서 A_s 온도와 M_s 온도의 차이인 ΔT 를 Mn의 함량에 따라 구해 본 결과, 그림 8에서 보는 바와 같이 Mn 함량이 증가함에 따라 ΔT 도 증가하는 것을 알 수 있다. Fe-(15~25)wt.%Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 ΔT (약 50~80K)는 잘 알려진 형상 기억합금들의 ΔT (약 10~30K)²⁴⁾보다는 다소 큰 편이지만, 일반적으로 잘 알려진 비열탄성 $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 마르텐사이트변태의 ΔT (약 수백K)⁸⁾보다는 매우 작은 값을 알 수 있다. 이와 같이 Mn 함량이 증가함에 따라 구동력(또는 ΔT)이 증가하는 이유는 Mn 함량이 많을수록 Mn 원자들에 의한 고용강화 효과가 커져서 모상(γ 상)의 항복강도가 증가하게 되고, 이것이 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태시 전단변형을 어렵게 하기 때문인 것으로 생각된다. Tsuzaki 등²⁵⁾은 Fe-(9~24) wt.%Mn 합금을 γ 단상이 되는 773K에서 인장시험

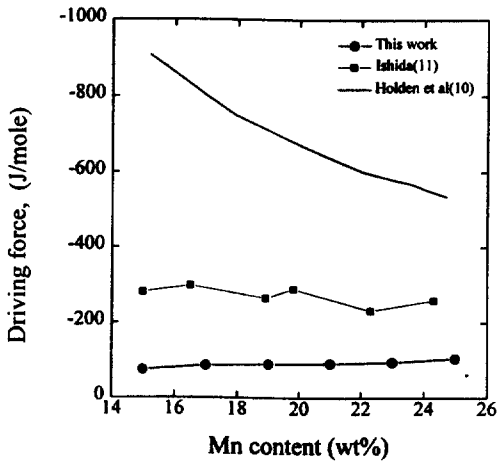


Fig. 9 The effect of manganese content on the driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn binary alloys. (Solid line refers to Holden's results¹⁰ and Solid circles refer to Ishida's results¹¹).

한 결과, Mn 함량이 증가할수록 γ 상의 강도가 증가한다는 것을 보고한 바 있다. 이러한 현상은 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 마르텐사이트변태에서도 나타나는데, 어떤 연구²⁶⁾에 의하면 구동력과 모상의 항복강도와의 사이에는 다음과 같은 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

$$\Delta G_{\text{driving}} (\text{J/mole}) = 2.1\sigma_y + 907 \quad (10)$$

여기서 σ_y 는 M_s 부근온도에서의 γ 상의 항복강도이다.

그림 9는 본 연구에서 구한 Fe-Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동력을 앞서 설명한 Holden 등¹⁰⁾과 Ishida 등¹¹⁾이 보고한 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동력과 비교한 것이다. 본 연구에서 구한 Fe-(15~25)wt.%Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동력은 평균 약 -90J/mole 정도로서 Ishida¹¹⁾가 보고한 구동력(-270J/mole)의 약 1/3 정도밖에 되지 않는다. 이와 같이 구동력값의 차이가 나는 이유는 그림 2와 그림 3에서 설명한 바와 같이 Ishida⁸⁾가 측정 한 A_s 온도와 T_0 온도가 너무 높았기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 최근 Takaki 등¹²⁾이 Fe-15wt.%

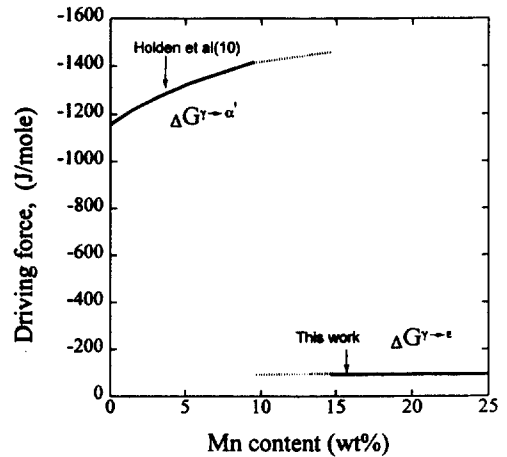


Fig. 10 Driving forces for $\gamma \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation and $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn binary alloys.

Mn 합금의 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 대한 열역학적 계산과 실측한 M_s 온도로부터 이 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력은 -90J/mole 정도라고 보고하였는데, 비록 15wt.%Mn 한 가지 구성에 국한된 것이지만 그 값은 본 연구결과와 잘 일치하고 있다.

이상에서 구한 Fe-(15~25)wt.%Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력(-75~-105 J/mole)은 그림 10에서 보는 바와 같이, Mn의 함량이 15wt.% 이하인 합금들에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력(약 -1100J/mole~-1400 J/mole)¹⁰⁾에 비해 약 1/12 정도로 매우 작은 값을 알 수 있다. 따라서 약 15wt.%Mn 이상의 합금에서는 큰 구동력을 필요로 하는 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 마르텐사이트변태가 일어나기 전에, 그보다 훨씬 작은 구동력으로 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태가 먼저 일어난다는 것을 예상할 수 있다.

이와 같이 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 구동력이 작은 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 모상인 오스테나이트 결정(fcc)과 생성상인 ϵ 마르텐사이트(hcp)

결정은 둘 다 조밀구조(close-packed structure)를 갖고, (111)_{fcc}면과 (0001)_{hcp} 면상의 원자배열은 완전히 동일하다. 단지 차이점은 이들 면 위로의 원자층의 적층이 다르다는 점이다. 이와 같이 두 상의 결정구조가 매우 유사하므로 마르텐사이트변태시 도입되는 비화학적 자유에너지가 매우 작을 것이라 예상된다.

지금까지 고찰한 바와 같이, Fe-Mn 합금의 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태는 작은 구동력(-75~-105 J/mole)과 작은 변태온도이력(50~80K) 등으로 볼 때, 열탄성 마르텐사이트변태와 비열탄성 마르텐사이트변태의 중간적인 변태임을 알 수 있다. 이런 의미에서 Fe-Mn 합금의 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태를 유사열탄성 마르텐사이트변태(semi-thermoelastic martensitic transformation)라 볼 수 있다. 바로 이러한 유사열탄성 마르텐사이트적인 특성 때문에 γ/ϵ 상계면의 이동이 용이하여 형상기억능^{27,28,29)} 및 진동 감쇠능^{30,31,32)}이 다른 비열탄성 마르텐사이트 합금보다 매우 우수하게 나타난다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe-Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트 변태개시온도(M_s 온도) 및 역변태 개시온도(A_s 온도)를 측정하고, 열역학적 자료들을 바탕으로 규칙 용액모델을 이용하여 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 대한 열역학적 계산을 통하여 T_0 온도 및 변태구동력을 구하였다. 이러한 실험 및 열역학적 계산결과로부터 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1) Fe-Mn 합금에서 γ/ϵ 마르텐사이트변태의 M_s 온도, A_s 온도 및 T_0 온도는 다음과 같다.

$$M_s(K) = 582.3 - 9.89(\text{wt}\% \text{Mn})$$

$$A_s(K) = 588.2 - 6.85(\text{wt}\% \text{Mn})$$

$$T_0(K) = 580.1 - 8.217(\text{wt}\% \text{Mn})$$

2) Fe-Mn 합금에서 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 는 다음과 같이 Mn

함량에 대한 2차식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta Q_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} (\text{J/mole}) = -14618.5 + 70288.5X_{Mn} - 131325.9X_{Mn}^2$$

- 3) Fe-Mn 합금의 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태에 필요한 구동력을 조사한 결과, Mn 함량이 증가함에 따라 구동력은 점차 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 증가되는 정도는 Fe-15wt.%Mn 합금의 경우 약 -75J/mole이던 것이 Fe-25wt.%Mn 합금의 경우에는 약 -105J/mole까지 증가하였다.
- 4) Fe-Mn 합금에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트변태의 변태 온도이력(ΔT)을 조사한 결과, Mn 함량이 증가함에 따라 ΔT 가 증가하여 Fe-15wt.%Mn 합금의 경우 약 50K이던 것이 Fe-25wt.%Mn 합금의 경우는 약 80K로 증가하였다.

참고문헌

1. C. Zener: Trans. Met. Soc. AIME, 167 (1946) 513
2. L. Kaufman and M. Cohen: Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956) 1393
3. A. Gilbert and W.S. Owen: Acta Metall., 10 (1962) 45
4. J.S. Pascover and S.V. Radcliff: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 673
5. L. Kaufman: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 218
6. G.L. Stepanoff and L. Kaufman: Acta Metall., 16 (1968) 13
7. F.W. Jones and W.I. Pumphery: J. Iron Steel Inst., 163 (1949) 121
8. K. Ishida and T. Nishizawa: J. Japan Inst. Metals, 36 (1972) 1238
9. L. Kaufman: Physical Properties of Martensite and Bainite, The Iron Steel Inst. of London, 1965, Spec. Rep. no.93, p.48

10. A. Holden, J.D. Bolton and E.R. Petty: J. Iron Steel Inst., 209 (1971) 721
11. K. Ishida: Scr. Metall., 11 (1977) 237
12. S.M. Zhang, Y.Y. Li, L. Chen and H.W. Li: Proc. ICOMAT-86, Nara, Japan, August, 1986, p.482
13. S. Takaki, H. Nakatsu and Y. Tokunaga: Mater. Trans., JIM, 34 (1993) 489
14. L.D. Blackburn, L. Kaufman and M. Cohen: Acta Metall., 13 (1965) 533
15. J.F. Breedis and L. Kaufman: Metall. Trans., 2 (1971) 2359
16. 이영국, 전중환, 최중술: 대한금속학회지, 34 (1996) 1394
17. K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota and T. Maki: ISIJ International, 30 (1990) 666
18. H. Schumann: Arch. Eisenhutt., 40 (1969) 1027
19. S.H. Cotes, A. Baruj, M. Sade and G.A. Fernandez: Journal de Physique, 5 (1995) C2-83
20. T. Maki and K. Tsuzaki: Proc. ICOMAT-92, Monterey, California, July, 1992, p.1151
21. Y. Tomota, M. Strum and J.W. Morris Jr.: Metall. Trans., 17A (1986) 537
22. M. Acet, T. Schneider, B. Gehrman and E.F. Wassermann: Journal de Physique, 5 (1955) C8-379
23. M. Umemoto and W.S. Owen: Metall. Trans., 5 (1974) 2041
24. 清水謙一: 日本金屬學會會報, 24 (1985) 13
25. K. Tsuzaki, S.I. Fukasaku, Y. Tomota and T. Maki: Mater. Trans., 32 (1991) 222
26. T.Y. Hsu: Proc. ICOMAT-92, Monterey, California, July, 1992, p.323
27. A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori: Acta Metall., 30 (1982) 1177
28. A. Sato, Y. Yamaji and T. Mori: Acta Metall., 34 (1986) 287
29. J.H. Jun, W. Jin and C.S. Choi: Scr. Metall., 33 (1995) 1339
30. C.S. Choi, J.D. Kim, T.H. Cho, S.H. Baik and G.H. Ryu: Proc. ICOMAT-92, Monterey, California, July, 1992, p.20
31. C.S. Choi, J.D. Kim and S.H. Baek: Korea Pat. No.057436, Dec.10, 1992
32. C.S. Choi, M.B. Lee, S.H. Baek, Y.C. Son, J.C. Kim, J.H. Jun and Y.S. Ko: U.S.A. Pat. No. 5290372, Mar. 1, 1994