



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월31일
(11) 등록번호 10-1004051
(24) 등록일자 2010년12월20일

(51) Int. Cl.

C22C 38/30 (2006.01) C22C 38/48 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7012940

(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년11월02일

심사청구일자 2008년05월29일

(85) 번역문제출일자 2008년05월29일

(65) 공개번호 10-2008-0064994

(43) 공개일자 2008년07월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/321996

(87) 국제공개번호 WO 2007/055155

국제공개일자 2007년05월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00325393 2005년11월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP소화61106746 A

JP2003268501 A

JP평성05255815 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

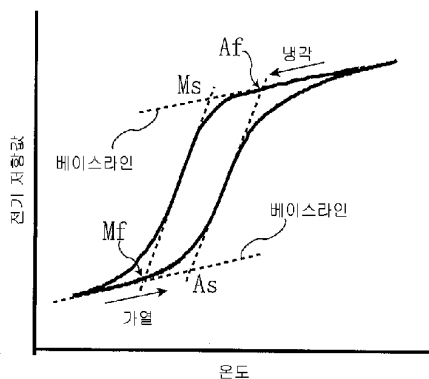
심사관 : 이성준

(54) 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금 및 그 제조방법

(57) 요약

25~35질량%의 Ni, 13~25질량%의 Co, 및 2~8질량%의 Al을 함유하며, 추가로 1~5질량%의 Ti, 2~10질량%의 Nb, 및 3~20질량%의 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 1~20질량% 함유하며, 잔부가 실질적으로 Fe 및 불가피한 불순물로 형성되는 조성을 가지며, 실질적으로 γ 상 및 γ' 상으로 형성되며, 상기 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가지며, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도와 마르텐사이트 변태 개시 온도의 차가 100°C 이하인 것을 특징으로 하는 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금.

도 1



(72) 발명자

스토 유지

일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 구니미 4쵸메
4-1-205

다나카 유우키

일본 미야기켄 센다이시 다이하쿠쿠 아오야마 2쵸
메 3-6-103

특허청구의 범위

청구항 1

형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금에 있어서, 25~35질량%의 Ni, 13~25질량%의 Co, 및 2~8질량%의 Al을 함유하며, 추가로 1~5질량%의 Ti, 2~10질량%의 Nb, 및 3~20질량%의 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계 1~20질량% 함유하며, 잔부가 Fe 및 불가피한 불순물로 형성되는 조성을 가지며, γ 상 및 γ' 상으로 형성되며, 상기 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가지며, 마르텐사이트(martensite) 변태 및 역(逆)변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도와 마르텐사이트 변태 개시 온도의 차가 100℃ 이하인 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 γ 상의 특정 결정 방위가 냉간 가공 방향과 일치하는 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 냉간 가공 방향에 있어서의 상기 γ 상의 특정 결정 방위의 존재 빈도(전자 배면 산란 패턴법에 의해 측정)가 2 이상인 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 특정 결정 방위가 <100> 또는 <110> 방향인 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 γ 상의 결정 입계의 20% 이상이 방위차가 15° 이하의 소각(小角) 입계인 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

Ni 함유량이 26~30질량%인 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

Al 함유량이 4~6질량%인 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 B, C, Ca, Mg, P, S, Zr, Ru, La, Hf, Pb 및 미쉬메탈(Mischmetal)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계 0.001~1질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 Be, Si, Ge, Mn, Cr, V, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ga, Pd, Re 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계 0.001~10질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 철계 합금.

청구항 10

형상 기억성 및 초탄성을 가지며, 25~35질량%의 Ni, 13~25질량%의 Co, 및 2~8질량%의 Al을 함유하며, 추가로 1~5질량%의 Ti, 2~10질량%의 Nb, 및 3~20질량%의 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계 1~20질량% 함유하며, 잔부가 Fe 및 불가피한 불순물로 이루어진 조성을 가지고, γ 상 및 γ' 상으로 형성되며, 상기 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가지며, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도와 마르텐사이트 변태 개시 온도의 차가 100℃ 이하인 철계 합금을 제조하는 방법으로서, 소둔(燒鈍)을 통하여 냉간 가공을 복수회 실시하고, 이때 냉간 가공 방향에 있어서의 상기 γ 상의 특정 결정 방위의 존재 빈도(전자 배면 산란 패턴법에 의해 측정)가 2 이상이 되도록, 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율을 설정하는 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율을 50% 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 냉간 가공 후에 800℃ 이상의 온도에서 용체화(容體化) 처리하고, 추가로 200℃ 이상 800℃ 미만의 온도에서 시효 처리하는 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제10항 또는 제11항에 있어서,

Ni 함유량이 26~30질량%인 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

청구항 15

제10항 또는 제11항에 있어서,

Al 함유량이 4~6질량%인 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

청구항 16

제10항 또는 제11항에 있어서,

추가로 B, C, Ca, Mg, P, S, Zr, Ru, La, Hf, Pb 및 미취메탈로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계 0.001~1질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

청구항 17

제10항 또는 제11항에 있어서,

추가로 Be, Si, Ge, Mn, Cr, V, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ga, Pd, Re 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 합계 0.001~10질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 철계 합금의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실용 온도 영역에서 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 동시에, 가공성, 내식성 및 자기 특성이 양호한 철계 합금에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 1방향 또는 2방향의 형상 기억성 및 초탄성(의탄성(擬彈性))을 가지는 합금(형상 기억 합금)으로서, Ni-Ti계 합금, Cu-Zn-Al계 합금, Fe-Mn-Si계 합금 등이 실용화되어 있지만, 가장 양산되고 있는 것은 형상 기억성, 기계적 강도 등의 특성이 우수한 Ni-Ti계 합금이다. 그러나, Ni-Ti계 합금은 냉간 가공성이 뒤떨어지고, 재료 비용도 높다는 등의 결점이 있다. Cu-Zn-Al계 합금은 내식성이 뒤떨어지고, 가공 비용이 높다는 결점이 있다.
- [0003] 이들 비철계 형상 기억 합금에 대하여, 철계 형상 기억 합금은 재료 비용이 낮고, 가공성이 높기 때문에, 각종 용도로의 이용이 기대되고 있다. 그러나, 지금까지 개발된 철계 형상 기억 합금은 초탄성이 비철계 형상 기억 합금보다 현저하게 뒤떨어지고, 초탄성을 이용하는 응용에 적절하지 않았다.
- [0004] 종래의 철계 합금이 양호한 초탄성을 가질 수 없는 것은, 변형에 의해 전위(傳位) 등의 영구 변형이 도입되어, 형상 기억성을 나타내지 않는 비가역적인 렌즈상 마르텐사이트(martensite)의 응력 유기(誘起)가 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는, 철계 형상 기억 합금의 모상(母相) 강도의 향상, 특히 급속한 화학물에 의한 석출 강화가 효과적인 것으로 생각되었다. 이 관점에서, Fe-Ni-Co-Al-C 합금(특개 평 03-257141호), Fe-Ni-Al계 합금(특개 2003-268501호), 및 Fe-Ni-Si계 합금(특개 2000-17395호) 등이 제안되었다. 그러나, 이들 철계 형상 기억 합금일지라도, 초탄성의 회복 가능한 변형량 및 회복율, 초탄성 작동 온도 등이 반드시 충분한 것은 아니었다.
- [0005] "Scripta Materialia" Vol. 46, pp. 471-475에는 고가인 Pd를 다량으로 함유하고, 양호한 초탄성을 나타내는 Fe-Pd 합금이 제안되어 있지만, 이 합금의 초탄성의 회복 가능한 변형량은 1% 이하로 작다.
- [0006] 특개 평 09-176729호에는, fcc/hcp 변태를 이용함으로써 형상 기억성 및 초탄성을 나타내는 Fe-Mn-Si계 합금이 개시되어 있다. 그러나, 이 Fe-Mn-Si계 합금이 초탄성을 나타내는 온도는 실온보다 높으므로, 이를 실온에서 사용할 수 없다. 또한, 내식성 및 냉간 가공성이 나쁘고, 또한 초탄성을 얻기 위하여 복잡한 가공 및 열처리가 필요하므로 제조 비용이 높아진다.
- [0007] 미국 특허 5,173,131호에는 9~13중량%의 Cr, 15~25중량%의 Mn, 및 3~6중량%의 Si를 함유하며, 잔부가 Fe 및 불가피한 불순물로 형성되는 조성[1.43(% Si)+1(% Cr)≤17을 만족함]을 가지는 철계 형상 기억 합금이 개시되어 있다. 이 철계 형상 기억 합금에서는, DSC로 측정된 마르텐사이트 변태 온도(Ms점)와 그 역변태 온도(Af점)의 차이는 110℃이다. 그러나, 이 철계 형상 기억 합금의 초탄성의 회복 가능한 변형량 및 회복율이 반드시 충분한 것은 아니다.

발명의 상세한 설명

- [0008] [발명이 해결하고자 하는 과제]
- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 실용 온도 영역에서 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 동시에, 양호한 가공성, 내식성 및 자기 특성을 가지는 철계 합금, 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] [과제를 해결하기 위한 수단]
- [0011] 상기 목적을 감안하여 연구를 거듭한 결과, 본 발명자들은, (a) 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도(Af점)와 마르텐사이트 변태 개시 온도(Ms점)의 차가 100℃ 이하가 되도록 하고, 또한 (b) γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직이 되도록 하는 조건에서 가공함으로써, 철계 형상 기억 합금에 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 부여할 수 있음을 발견하여 본 발명에 이르렀다.
- [0012] 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 본 발명의 철계 합금은, 25~35질량%의 Ni, 13~25질량%의 Co, 및 2~8질량%의 Al을 함유하고, 추가로 1~5질량%의 Ti, 2~10질량%의 Nb, 및 3~20질량%의 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 1~20질량% 함유하고, 잔부가 실질적으로 Fe 및 불가피한 불순물로 형성되는 조성을 가지며, 실질적으로 γ 상 및 γ' 상으로 형성되고, 상기 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가지며, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도와 마르텐사이트 변태 개시 온도의 차가 100℃ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 γ 상의 특정 결정 방위는 냉간 가공 방향과 일치하는 것이 바람직하고, 특히 상기 냉간 가공 방향에 있어서의 상기 γ 상의 특정 결정 방위의 존재 빈도(전자 배면 산란 패턴법에 의해 측정)가 2 이상인 것이 바람직하다. 상기 특정 결정 방위는 <100> 또는 <110> 방향인 것이 바람직하다. 상기 γ 상의 결정 입계의 20% 이상이, 방위차가 15° 이하의 소각 입계인 것이 바람직하다.
- [0014] 철계 합금의 Ni 함유량은 26~30질량%인 것이 바람직하고, Al 함유량은 4~6질량%인 것이 바람직하다.

- [0015] 본 발명의 철계 합금은 추가로 B, C, Ca, Mg, P, S, Zr, Ru, La, Hf, Pb 및 미쉬메탈로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 0.001~1질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 철계 합금은 추가로 Be, Si, Ge, Mn, Cr, V, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ga, Pd, Re 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 0.001~10질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0017] 형상 기억성 및 초탄성을 가지며, 실질적으로 γ 상 및 γ' 상으로 형성되며, 상기 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가지며, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도와 마르텐사이트 변태 개시 온도의 차가 100℃ 이하인 철계 합금을 제조하는 본 발명의 방법은, 소둔을 통하여 냉간 가공을 복수회 실시하고, 이때 냉간 가공 방향에 있어서의 상기 γ 상의 특정 결정 방위의 존재 빈도(전자 배면 산란 패턴법에 의해 측정)가 2 이상이 되도록, 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율을 설정하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율은 50%이상으로 하는 것이 바람직하다. 상기 냉간 가공 후에, 800℃ 이상의 온도에서 용체화 처리하고, 추가로 200℃ 이상 800℃ 미만의 온도에서 시효 처리하는 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 방법으로 제조되는 철계 합금은, 25~35질량%의 Ni, 13~25질량%의 Co, 및 2~8질량%의 Al을 함유하며, 추가로 1~5질량%의 Ti, 2~10질량%의 Nb, 및 3~20질량%의 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 1~20질량% 함유하며, 잔부가 실질적으로 Fe 및 불가피한 불순물로 형성되는 조성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 방법으로 제조되는 철계 합금의 Ni 함유량은 26~30질량%인 것이 바람직하고, Al 함유량은 4~6질량%인 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 방법으로 제조되는 철계 합금은 추가로 B, C, Ca, Mg, P, S, Zr, Ru, La, Hf, Pb 및 미쉬메탈로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 0.001~1질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 방법으로 제조되는 철계 합금은 추가로 Be, Si, Ge, Mn, Cr, V, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ga, Pd, Re 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 함께 0.001~10질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다.
- [0023] [발명의 효과]
- [0024] 본 발명의 철계 합금은 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가지며, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도와 마르텐사이트 변태 개시 온도의 차가 100℃ 이하이므로, 종래의 철계 합금에 비하여 형상 기억성 및 초탄성이 현저하게 향상된다. 게다가, Fe-Ni-Co-Al계 합금인 본 발명의 철계 합금은 재료 비용이 저렴하고, 가공성 및 내식성이 우수하므로, 선재(線材), 판재, 박(箔), 용수철재, 파이프재 등의 각종 가공품에 적합하다.

실시예

- [0044] [1] 철계 합금의 조성
- [0045] (a) 기본 조성
- [0046] 본 발명의 철계 합금의 기본 조성은 25~35질량%의 Ni와, 13~25질량%의 Co와, 2~8질량%의 Al로 형성되는 기본 원소와, 1~5질량%의 Ti, 2~10질량%의 Nb, 및 3~20질량%의 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 제1첨가 원소(합계 1~20질량%)를 함유하고, 잔부는 실질적으로 Fe 및 불가피한 불순물이다. 그리고, 본 명세서에 있어서 특별한 언급이 없으면, 각 원소의 함유량은 합금 전체(100질량%)에 대한 질량%로 나타낸다.
- [0047] Ni는 마르텐사이트 변태를 일으키는 동시에 그 온도를 저하시키는 원소이다. 본 발명의 철계 합금은 25~35질량%의 Ni를 함유한다. 이러한 범위의 Ni의 함유로 의하여, 철계 합금의 마르텐사이트 변태 온도가 낮아지고, 모상(fcc상)이 안정화된다. Ni의 함유량이 35질량%를 초과하면 마르텐사이트 변태 온도가 지나치게 저하되어, 실용 온도 영역에서 변태가 나타나지 않으므로, 양호한 형상 기억성 및 초탄성이 얻어지지 않는다.
- [0048] 또한, Ni는 시효 처리에 의해 Ni₃Al 등의 fcc 및/또는 fct의 규칙상을 석출시키는 원소이다. 상기 규칙상은 철계 합금의 모상을 강화하는 동시에, 마르텐사이트의 열 히스테리시스를 감소시키기 때문에, 형상 기억성 및 초탄성을 향상시킨다. Ni의 함유량이 25질량% 미만이면, 석출되는 규칙상의 양이 불충분하므로, 양호한 형상 기

역성 및 초탄성이 얻어지지 않는다. 보다 바람직한 Ni의 함유량은 26~30질량%이다.

- [0049] Co는 상γ' 규칙상의 석출량을 증가시켜서 모상 강도를 상승시키고, 또한 모상의 강성율을 저하시켜서 변태에 의한 부피 변화를 감소시키며, 형상 기억성을 향상시키는 원소이다. 본 발명의 철계 합금은 13~25질량%의 Co를 함유한다. Co의 함유량이 25질량%를 초과하면, 합금의 냉간 가공성이 저하된다. Co의 함유량이 13질량% 미만이면, Co의 상γ' 첨가 효과가 충분히 발휘되지 않는다. 보다 바람직한 Co의 함유량은 15~23질량%이다.
- [0050] Al은 Ni와 마찬가지로 시효 처리에 의해 Ni₃Al 등의 fcc 및/또는 fct의 γ' 규칙상을 석출시키는 원소이다. Al의 함유량이 2질량% 미만이면, 석출되는 규칙상의 양이 불충분하기 때문에, 양호한 형상 기억성 및 초탄성이 얻어지지 않고, 또한 8질량%를 초과하면 지극히 취화(脆化)된다. 본 발명의 철계 합금은 2~8질량%의 Al을 함유하며, 4~6질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 제1 첨가 원소를 함유함으로써, γ' 규칙상의 석출량이 현저하게 증가하고, 이에 따른 모상 강도도 크게 상승하고, 마르텐사이트의 열 히스테리시스도 대폭 작아지므로, 형상 기억성 및 초탄성이 향상된다. 단, 이들 원소의 합계 함유량이 20질량%를 초과하면, 합금의 냉간 가공성이 저하될 우려가 있다.
- [0052] (b) 기본 조성 이외의 원소
- [0053] 본 발명의 철계 합금은 추가로 B, C, Ca, Mg, P, S, Zr, Ru, La, Hf, Pb 및 미쉬메탈로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 제2 첨가 원소를 함유할 수 있다. 제2 첨가 원소의 함유량은 합계 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.001~1질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.002~0.7질량%인 것이 가장 바람직하다. 제2 첨가 원소는 시효 중에 일어나는 B2 구조의 β상 입계 반응을 억제하고, 형상 기억성 및 초탄성을 향상시킨다.
- [0054] 본 발명의 철계 합금은 추가로 Be, Si, Ge, Mn, Cr, V, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ga, Pd, Re 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 제3 첨가 원소를 함유 할 수 있다. 제3 첨가 원소의 함유량은 합계 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.001~10질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.01~8질량%인 것이 가장 바람직하다.
- [0055] 제3 첨가 원소 중 Si, Ge, V, Mo, W, Ga 및 Re는 모상 γ상과 γ' 규칙상의 정합성을 향상시키고, γ'상의 석출 강화를 향상시켜서, 형상 기억성을 향상시킨다. 이들 원소의 바람직한 함유량은 합계 10질량% 이하이다.
- [0056] Be 및 Cu는 고용 강화에 의해 모상 γ상의 강도를 향상시키고, 형상 기억성을 향상시킨다. Be 및 Cu의 바람직한 함유량은 각각 1질량% 이하이다.
- [0057] Cr은 내마모성 및 내식성을 유지하기에 효과적인 원소이다. Cr의 바람직한 함유량은 10질량% 이하이다.
- [0058] Mn은 Ms점을 저하시키므로, 고가인 Ni의 함유량을 절감할 수 있다. Mn의 바람직한 함유량은 5질량% 이하이다.
- [0059] Ag, Au, Pd 및 Pt는 α' 마르텐사이트의 정방 결정성을 크게 하는 효과를 가지며, 열 히스테리시스를 감소시켜서, 형상 기억성 및 초탄성을 향상시킨다. 이들 원소의 바람직한 함유량은 10질량% 이하이다.
- [0060] [2] 철계 합금의 제조 방법
- [0061] (a) 냉간 가공
- [0062] 상기 조성을 가지는 본 발명의 철계 합금은 용해 주조, 열간 가공 및 냉간 가공에 의해 원하는 형상으로 성형된다. 성형 가공 후에, 용체화 처리 및 시효 처리를 행하지만, 용체화 처리 전의 성형 가공으로서는, 냉간 압연, 냉간 신선(伸線), 급형 프레스 등의 냉간 가공이 바람직하다. 냉간 가공 후, 필요에 따라서 쇼트 피닝(shoot peening) 등의 표면 가공을 행할 수도 있다. 냉간 가공에 의해, 가공 방향에 γ상의 특정 결정 방위가 일치하는 판재, 파이프, 선재, 가공재 등이 얻어진다.
- [0063] 철계 합금에 대하여 1회의 냉간 가공에서 얻어지는 가공율은 기껏 10% 정도이므로, 냉간 가공에 있어서는, 높은 합계 가공율을 얻기 위하여 냉간 가공을 복수회 실시할 필요가 있다. 이때, 복수회의 소둔 처리를 통하여 행할 수도 있지만, 합금 조직의 배향성을 높이기 위해서는, 최종 소둔 후의 합계 가공율을 높일수록 좋다. 소둔 처리의 조건은 800~1400℃의 가열 온도로, 1분~3시간 실시하는 것이 바람직하다. 소둔 후의 냉각은 공냉으로 실시하는 것이 바람직하고, 수냉으로 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 방법에서는, γ상의 <100> 또는 <110> 방향을 압연 또는 신선 등의 냉간 가공 방향으로 일치시킨다. 합금 조직의 결정 방위는 전자 배면 산란 패턴법으로 측정할 수 있고, 결정 방위의 일치 상태를 나타내는 존재 빈도를 구할 수 있다. 예를 들면, 가공 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도는 결정 방위가 이론상 완전히 랜덤 상태일 경우의 가공 방향을 나타내는 <100>의 존재 빈도를 1로 가정할 때의 존재율이며, 값이 클수록 결정 방위

가 더욱 일치하는 것을 나타낸다.

[0065] 연구를 거듭한 결과, γ 상의 <100> 또는 <110> 등의 특정 결정 방위의 존재 빈도가 2 이상이 되면 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금이 얻어지는 것을 발견하였다. 본 발명에 있어서의 철계 합금에서는, 상기 특정 결정 방위의 존재 빈도는 최종 소둔 후의 합계 가공율이 의해 설정할 수 있다. 상기 특정 결정 방위의 존재 빈도를 높이기 위해서는, 최종 소둔 후의 합계 가공율이 높을수록 좋지만, 2 이상으로 할 경우에는, 어떠한 합금 조성에 있어서도, 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율을 50% 이상으로 할 필요가 있다. 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율이 낮으면 합금 조직의 특정 결정 방위가 가공 방향과 일치하지 않고, 충분한 형상 기억성 및 초탄성의 향상이 얻어지지 않는다. 냉간 가공의 합계 가공율은 바람직하게는 70% 이상이며, 가장 바람직하게는 92% 이상이다.

[0066] (b) 용체화 처리

[0067] 냉간 가공한 철계 합금을 고온 온도까지 가열하고, 결정 조직을 오스테나이트 γ 상 단상으로 변태시킨 후, 급냉하는 용체화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 용체화 처리는 800℃ 이상의 온도에서 실시한다. 처리 온도는 900~1400℃인 것이 바람직하다. 처리 온도에서의 유지 시간은 1분~50시간인 것이 바람직하다. 1분 미만이면 용체화 처리의 효과가 충분히 얻어지지 않고, 50시간을 초과하면 산화의 영향을 무시할 수 없게 된다.

[0068] 용체화 처리는 응력을 가하면서 행할 수도 있다. 이러한 소위 텐션·어니 링을 행함으로써, 철계 합금의 기억 형상을 정밀하게 제어할 수 있게 된다. 용체화 처리 중에 응력을 가할 경우, 응력은 0.1~50kgf/mm²인 것이 바람직하다.

[0069] 가열 처리후, 50℃/초 이상의 속도로 급냉함으로써, γ 단상 상태를 동결시킨다. 급냉은 물 등의 냉매에 첨가하거나, 강제 공냉에 의해 실시할 수 있다. 냉각 속도가 50℃/초 미만이면, β 상(B2 구조의 β 상)이 석출되어, 형상 기억성이 얻어지지 않는다. 바람직한 냉각 속도는 50℃/초 이상이다.

[0070] (c) 시효 처리

[0071] 용체화 처리 후에 시효 처리를 행하는 것이 바람직하다. 시효 처리를 행함으로써, Ni₃Al 등의 fcc 및/또는 fct 구조를 가지는 규칙상이 나타나며, 모상이 강화되는 동시에, 마르텐사이트의 열 히스테리시스가 작아져서, 형상 기억성 및 초탄성이 향상된다. 시효 처리는 200℃ 이상 800℃ 미만의 온도에서 실시한다. 200℃ 미만에서 처리하면, 상기 규칙상의 석출이 불충분해진다. 한편, 800℃ 이상에서 처리하면, 안정상인 β 상이 석출되므로 바람직하지않다.

[0072] 시효 처리 시간은 철계 형상 기억 합금의 조성 및 처리 온도에 따라서 상이하다. 700℃ 이상 800℃ 미만의 온도에서 실시할 경우, 시효 처리 시간은 10분간~50시간인 것이 바람직하다. 또한, 200℃ 이상 700℃ 미만의 온도에서 실시할 경우, 시효 처리 시간은 30분간~200시간인 것이 바람직하다. 시효 처리 시간이 상기 시간보다도 짧으면 효과가 불충분해진다. 한편, 시효 처리 시간이 상기 시간을 초과하면, β 상이 석출되어 형상 기억성이 소실될 우려가 있다.

[0073] [3] 철계 합금의 결정 조직 및 특성

[0074] 본 발명의 철계 합금은 실질적으로 모상인 면심 입방(fcc) 구조의 γ 상 중에, L1₂ 구조의 γ' 규칙상이 미세하게 분산된 2상 조직을 가진다. 상기 γ 상은 냉각함으로써 체심 정방(bct) 구조의 α' 상으로 마르텐사이트 변태하고, 다시 가열 함으로써, 모상 γ 상으로 역변태한다. 마르텐사이트 변태 개시 온도(Ms점), 및 그 역변태 종료 온도(Af점)은 전기 저항 측정에 의해 구할 수 있다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 일반적으로 형상 기억 합금에는 마르텐사이트 변태와 그 역변태에 히스테리시스가 있다. 냉각 과정에서의 전기 저항 곡선으로부터 마르텐사이트 변태 개시 온도(Ms점)를 구할 수 있고, 가열 과정에서의 전기 저항 곡선으로부터 역변태 종료 온도(Af점)를 구할 수 있다.

[0075] 형상 기억 합금에 있어서의 초탄성은, Af점 이상에 있어서의 마르텐사이트의 응력 유기 변태, 및 그 역변태에 의해 일어난다. 그러나, 상기 히스테리시스 폭이 크면, 마르텐사이트를 유기시키기 위하여 필요한 응력이 높아 지므로, 전위 등의 영구 변형이 쉽게 도입되어, 양호한 초탄성이 얻어지지 않는다. 따라서 히스테리시스 폭을 작게 함으로써, 낮은 응력으로 마르텐사이트를 유기하고, 변형시에 전위 등의 영구 변형이 도입되지 않고, 양호한 초탄성을 얻을 수 있다. 연구를 거듭한 결과, 이러한 초탄성을 얻기 위해서는, 본 발명의 철계 합금의 열 히스테리시스의 폭은 100℃ 이하인 것이 필요함을 발견하였다. 바람직한 열 히스테리시스의 폭은 70℃ 이하이

다.

[0076] 본 발명의 철계 합금은 상기 모상 γ 상의 특정 결정 방위가 일치하는 재결정 집합 조직을 가진다. 합금 조직의 결정 방위는 전자 배면 산란 패턴법으로 측정할 수 있고, 결정 방위의 일치 상태를 나타내는 존재 빈도로 나타낼 수 있다. γ 상의 특정 결정 방위는 압연, 신선 등의 냉간 가공 방향과 일치하는 것이 바람직하고, <100> 또는 <110> 방향인 것이 바람직하다. 가공 방향에 있어서의 특정 결정 방위 <100>의 존재 빈도는 결정 방위가 완전히 랜덤하게 되는 경우를 1로 가정할 때의 존재율이며, 값이 클수록 결정 방위가 더욱 일치하는 것을 나타낸다. 본 발명의 철계 합금의 가공 방향에 있어서의 특정 결정 방위의 존재 빈도는 바람직하게는 2 이상이며, 보다 바람직하게는 2.5 이상이다.

[0077] 이러한 100℃ 이하의 열 히스테리시스를 가지며, 게다가 모상 γ 상의 결정 방위가 일치하는 본 발명의 철계 합금은 종래의 철계 합금에 비하여, 실용 온도 영역에서 안정적이며 동시에 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 가진다. 형상 회복율은 대략 80% 이상이며, 초탄성 회복 변형은 0.5% 이상이다. 또한, 항복(降伏) 응력(0.2% 저항력)은 대략 600MPa 이상이다. 또한, 본 발명의 Fe계 형상 기억 합금은 양호한 경도, 인장 강도 및 파단 연신을 가지므로 가공성이 우수하다.

[0078] 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 실시예 1~5 및 비교예 1

[0080] 실시예 1~5 및 비교예 1의 철계 합금을 표 1에 나타내는 합금 조성 및 시효 처리 시간으로 하기의 방법에 의해 제조하였다.

[0081] 표 1에 나타내는 성분의 합금을 용해시키고, 평균 140℃/분의 냉각 속도로 응고시켜서, 직경 12mm의 빌렛(billet)을 제조하였다. 이 빌렛을 1300℃에서 열간 압연하여 두께 1.3mm의 판재를 얻었다. 이 열간 압연재에 대하여, 1300℃에서 10분간 제1 소둔을 실시한 후에, 냉간 압연을 복수회 실시하여 두께 0.65mm로 하였다. 이어서, 상기 조건으로 제2 소둔을 행하고, 냉간 압연을 복수회 행하여 두께 0.2mm의 판재를 제조하였다. 제2 소둔(최종 소둔) 후의 합계 가공율은 70%였다. 각 판재를 1300℃에서 30분간 가열 처리한 후, 빙수에 투입하여 급냉(용체화 처리)하였다. 계속하여 600℃에서 시효 처리를 표 1에 나타낸 시간 실시하여, fcc 구조의 γ 상과 L1₂ 구조의 γ' 상의 2상으로 형성되고, 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금 판재를 얻었다. 상기 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 공정을 도 2에 개략적으로 나타낸다.

[0082] [표 1]

예 No.	합금 조성 (질량%)							기타 원소 (질량%)	시효처리 시간 (h)
	Fe	Ni	Co	Al	Ti	Nb	Ta		
실시예 1	46.4	30.7	14.9	5.8	2.2	-	-	-	48
실시예 2	45.5	30.0	14.6	5.7	-	4.2	-	-	60
실시예 3	43.6	28.9	14.0	5.5	-	-	8.0	-	60
실시예 4	40.2	28.8	17.6	5.4	-	-	8.0	B : 0.01	90
실시예 5	38.8	27.7	17.2	5.3	-	-	7.8	W : 3.2	72
비교예 1	49.5	34.0	10.0	6.5	-	-	-	-	13

[0083]

[0084] 실시예 1~5 및 비교예 1의 철계 합금에 대하여, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스의 온도폭[Af점(역변태 종료 온도)과 Ms점(마르텐사이트 변태 개시 온도)의 차], 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도, 형상 기억성에 의한 형상 회복율, 및 초탄성 변형의 최대값(초탄성)을 이하의 방법에 의해 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0085] (1) 열 히스테리시스의 온도폭(Af점과 Ms점의 차)

[0086] 판재의 Ms점 및 Af점을 전기 저항 측정에 의해 구하고(도 1 참조), 그 차를 열 히스테리시스의 온도폭으로 하였다.

[0087] (2) 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도
 [0088] 전자 배면 산란 패턴 측정 장치(TSL사 제품인 Orientation Imaging Microscope)를 이용하고, 얻어진 판재의 압연 방향에 있어서의 γ 상의 특정 결정 방위의 존재 빈도를 측정하였다.

[0089] (3) 형상 기억성에 의한 형상 회복율
 [0090] 판재에 액체 질소 중에서 2%의 굽곡 변형을 가하고, 액체 질소로부터 꺼내어, 구부러진 상태에서의 곡률 반경 R을 측정하였다. 이어서 구부러진 판재를 100℃로 가열하고, 형상 회복시킨 후의 곡률 반경 R을 측정하고, 다음 식: $\text{형상 회복율}(\%)=100 \times (R_1 - R_0) / R_1$ 에 의해, 형상 회복율을 산출하였다.

[0091] (4) 초탄성 변형의 최대값(초탄성)
 [0092] 초탄성 변형은 실온에 있어서의 판재의 인장 사이클 시험에 의해 얻어지는 응력-변형 곡선으로부터 구하였다. 전형적인 측정 결과물 도 3a에 나타낸다. 인장 사이클 시험은 초기 시료 길이에 대하여 일정한 변형을 인가 후 하중을 제거하는 인장 시험을 1사이클로 하여, 인가된 변형을 2%(사이클 1)로부터 개시하고, 순차적으로 4%(사이클 2), 6%(사이클 3)로 2%씩 증가시켜서 실시하고, 시료가 파단될 때까지 반복하였다. 얻어진 각 사이클의 응력-변형 곡선으로부터, 도 3b에 나타낸 바와 같이, i사이클째에 얻어지는 초탄성 변형(ϵ_{SE}^i)을 다음 식에 의해 구하였다.

[0093]
$$\epsilon_{SE}^i(\%) = \epsilon_t^i - \epsilon_r^i - \epsilon_e^i$$

[0094] (i는 사이클 수, ϵ_t^i 는 i사이클째의 인가 변형, ϵ_r^i 는 i 사이클째의 잔류 변형, 및 ϵ_e^i 는 i 사이클째가 순수한 탄성 변형의 변형을 나타냄)

[0095] 판재가 파단될 때까지 얻어진 초탄성 변형의 최대값을 하기 기준에 의해 평가하였다. 도 4는 실시예 3의 판재의 최대 변형이 2%일 경우의 응력-변형 곡선을 나타낸다.

[0096] 최대 초탄성 변형: 4% 이상 ◎

[0097] 최대 초탄성 변형: 2% 이상 4% 미만 ○

[0098] 최대 초탄성 변형: 0.5% 이상 2% 미만 △

[0099] 최대 초탄성 변형: 0.5% 미만 ×

[0100] [표 2]

No.	Af점과 Ms점의 차 ΔT (°C)	압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도	형상 회복율 (%)	초탄성
실시예 1	67	2.6	85	△
실시예 2	41	2.6	91	△
실시예 3	31	2.5	93	△
실시예 4	32	2.5	93	○
실시예 5	36	2.6	92	△
비교예 1	200	2.6	78	×

[0101]
 [0102] 주: (1) 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스에 있어서의 역변태 종료 온도(Af점)와 마르텐사이트 변태 개시 온도(Ms점)의 차(열 히스테리시스의 폭에 상관됨).

[0103] 표 2로부터 알 수 있듯이, 마르텐사이트 변태 및 역변태의 열 히스테리시스의 온도폭이 100℃ 이하인 실시예 1~5은 모두, 80% 이상의 형상 기억 회복율 및 최대 초탄성 변형이 0.5% 이상의 초탄성을 나타내었다. 그러나, 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도는 거의 동등하지만, 열 히스테리시스의 온도폭이 200℃인 비교예 1에

서는, 형상 회복율이 80% 미만이었다. 또한, 초탄성도 0.5% 미만이었다. 이러한 결과로부터, 열 히스테리시스의 온도폭이 작은 실시예 1~5의 철계 합금은 열 히스테리시스의 온도폭이 큰 비교예 1의 철계 합금보다 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 가짐을 알 수 있다.

[0104] 실시예 6

[0105] 실시예 4와 동일한 조성의 철계 합금을 용해하고, 평균 140℃/분의 냉각 속도로 응고하여, 직경 20mm의 빌렛을 제조하였다. 이 빌렛을 1300℃에서 열간 압연 하여, 두께 1.6mm의 판재를 얻었다. 이 열간 압연 재료에 대하여, 1300℃에서 10분간 제1 소둔을 실시하고 공냉한 후, 냉간 압연을 복수회 행하여 두께 0.8mm로 하였다. 이어서, 동일한 조건으로 제2 소둔 → 냉간 압연 → 제3 소둔 → 냉간 압연을 행함으로써 두께 0.2mm의 판재를 제조하였다. 제3 소둔(최종 소둔) 후의 합계 가공율은 50%였다. 얻어진 판재를 1300℃에서 30분간 가열 처리한 후, 빙수에 투입하여 급냉하였다(용체화 처리). 이어서, 600℃에서 90시간의 시효 처리를 행하여, fcc 구조의 γ 상과 L1₂ 구조의 γ' 상의 2상으로 형성되고, 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금 판재를 얻었다. 실시예 6의 합금의 제1 소둔 공정에서부터 시효 처리까지의 공정을 도 5a에 개략적으로 나타낸다.

[0106] 실시예 7~9 및 비교예 2

[0107] 실시예 6과 동일한 조성의 철계 합금에, 도 5b~도 5e에 나타내는 패턴으로 소둔 및 냉간 압연을 실시함으로써 철계 합금을 제조하였다. 도 5b는 실시예 7을 나타내고, 도 5c는 실시예 8을 나타내고, 도 5d는 실시예 9를 나타내고, 도 5e는 비교예 2를 나타낸다. 최종 소둔 후의 합계 냉간 가공율을 표 3에 나타낸다.

[0108] 실시예 6~9 및 비교예 2에 대하여, 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도, 형상 회복율 및 초탄성을 실시예 4와 동일한 방법으로 측정하고, 방위차가 15° 이하인 소각 입계의 비율을 전자 배면 산란 패턴 측정 장치에 의해 측정하였다. 최종 소둔 후의 합계 냉간 가공율과 함께 결과를 표 3에 나타낸다.

[0109] [표 3]

No.	최종 소둔 후의 합계 냉간 가공율 (%)	Af점과 Ms점의 차 (°C)	압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도	소각 입계의 비율 (%)	형상 회복율 (%)	초탄성
실시예 6	50	30	2.3	23	92	△
실시예 7	75	32	2.8	34	93	○
실시예 8	90	31	6.4	46	97	◎
실시예 9	98	32	11.0	50	97	◎
비교예 2	30	30	1.5	7	85	×

[0110]

[0111] 도 6 및 도 7은 각각 실시예 9 및 비교예 2에서 얻어진 판재의 압연 방향에 있어서의 각 결정 방위의 존재 빈도를 등고선으로 나타낸 역극점도를 나타낸다. 실시예 9(도 6)는 등고선이 <100> 방향으로 모여, <100> 방향이 압연 방향과 일치하는 것을 나타내고 있다. 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도는 11.0이었다. 한편, 비교예 2(도 7)는 결정 방위가 거의 랜덤하게 분산되어 있으며, 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도는 1.5였다. 도 8은 실시예 9의 최대 변형이 15%인 경우의 응력-변형 곡선을 나타낸다. 약 13%의 초탄성 변형이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0112] 표 3으로부터 알 수 있듯이, 최종 소둔 후의 합계 가공율이 50% 이상인 실시예 6~9는 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도가 2 이상이며, <100> 방향이 압연 방향과 일치하였다. 또한, 방위차가 15° 이하의 소각 입계의 비율이 20% 이상이며, 모두 90% 이상의 형상 회복율 및 0.5% 이상의 초탄성을 나타내었다. 그러나, 최종 소둔 후의 합계 가공율이 30%인 비교예 2는 압연 방향에 있어서의 <100>의 존재 빈도가 1.5이며, <100>의 방향이 거의 랜덤이었다. 또한, 방위차가 15° 이하인 소각 입계의 비율이 7% 이하이며, 형상 회복율이 90% 미만이며, 초탄성도 0.5% 미만이었다. 이들 결과로부터, 최종 소둔 후의 냉간 가공의 합계 가공율이 보다 높은 철계 합금은 특정 결정 방위가 일치함으로써, 우수한 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0113] 실시예 10

[0114] 실시예 4와 동일한 조성의 철계 합금을 용해하고, 평균 140℃/분의 냉각 속도로 응고하여 25mm²의 빌렛을 제조

하였다. 빌렛을 1250℃에서 열간 압연하여 두께 18mm의 판재를 얻었다. 얻어진 열간 압연재에 대하여, 1300℃에서 10분간의 제1 소둔을 실시하고 공냉한 후, 냉간 압연을 복수회 행하여 두께 5.5mm의 판재를 얻었다. 추가로 1000℃에서 1시간의 제2 소둔을 실시하고 공냉한 후, 냉간 압연을 복수회 행하여 두께 0.2mm의 판재를 얻었다. 판재를 1300℃에서 30분간 가열 처리한 후, 빙수에 투입하고 급냉하였다. 이어서, 600℃에서 90시간의 시효 처리를 행하여, fcc 구조의 γ 상과 L1₂ 구조의 γ' 상의 2상으로 형성되고, 형상 기억성 및 초탄성을 가지는 철계 합금 판재를 얻었다. 상기 제1 소둔 공정에서부터 시효 처리까지의 공정을 도 9에 개략적으로 나타낸다. 얻어진 판재를 이용하여 아래의 측정을 행하였다.

- [0115] (1) 온도 변화에 수반하는 자화 곡선 변화
- [0116] 진동 시료형 자력계(VSM)를 이용하고, 25℃[모상: Af점보다 높은 온도] 및 -193℃[마르텐사이트상+모상: Ms점보다 낮은 온도]에서, 판재의 판면에 평행하도록 외부 자장을 인가하여 자화 특성을 측정하였다. 결과를 도 10에 나타낸다. 온도 저하에 따른 마르텐사이트상의 생성에 의하여, 포화 자화의 크기가 급격하게 상승하는 것을 알 수 있었다.
- [0117] (2) 변형 인가에 수반하는 자화 곡선 변화
- [0118] 도 11에 나타난 바와 같이, 25℃에서 각 변형량(0%, 4%, 8% 및 12%)을 가하면서 자화 특성을 측정하였다. 결과를 도 12에 나타낸다. 변형 인가에 의해 마르텐사이트상 분율의 증가(응력 유기 변태)가 일어나고, 이에 따라 포화 자화의 크기가 증가하였다. 또한, 이 합금은 초탄성을 나타내므로, 변형의 제거에 의해 거의 변형전의 자화 특성으로 되돌아왔다.
- [0119] (3) 자기 변형
- [0120] 도 13에 나타난 바와 같이, (a) 무자장 상태에서 일정한 응력을 가한 판재에 25℃에서 (b) 자장을 인가하고, 응력 인가 방향으로 발생하는 변형 변화를 측정하였다. 결과를 도 14에 나타낸다. 외부 자장의 증가에 따라 변형은 서서히 증가하고, 약 11kOe를 초과하면 급격한 변형이 생기고, 최대에서 0.9%의 자기 변형이 발생하였다. 자장을 제거해도 변형이 원래로 되돌아가지 않았다.

산업상 이용 가능성

- [0121] 본 발명의 철계 합금은 실용 온도 영역에서 안정적인 동시에 양호한 형상 기억성, 및 Ti-Ni계, Cu계 등의 종래의 형상 기억 다결정 합금에서는 얻어지지 않는 큰 초탄성을 가진다. 게다가, 재료 비용이 싸고, 가공성도 우수하므로, 선재, 판재, 박, 용수철재, 파이프재 등의 다양한 가공품에도 적용 가능하다. 전자레인지의 냄퍼, 에어컨 풍향 제어, 각종 액체 및 증기의 압력 조절 밸브, 건축용 환기구, 휴대폰의 안테나, 안경 프레임, 브래지어, 카테터(catheter)용 가이드 와이어, 스텐트 등 의료 기기의 기능 부재, 골프 클럽, 테니스 라켓 등의 스포츠 용품 등의 종래의 형상 기억 합금의 대체 재료로서 뿐만 아니라, 일반 구조용 재료, 건축용 재료, 철도 차량이나 자동차의 보디나 프레임 재료 등에 사용할 수 있다.
- [0122] 본 발명의 철계 합금은 자성을 나타내므로, 자장 구동 마이크로 액추에이터나 자장 구동 스위치 등의 자장 구동 소자, 자기 변형 센서 등의 응력-자기 기능 소자에 이용할 수 있다. 또한, 마르텐사이트 변태에 따라 큰 자화 변화(포화 자화의 증대)를 나타내므로, 온도 변화(모상과 마르텐사이트상 사이의 변태)에 수반하는 자화 변화를 이용한 감온(感溫) 자성 소자, 변형 인가 및 제거에 수반하는 자화 변화를 이용한 자기 변형 센서, 및 모상에 자장을 인가함으로써 발생하는 마르텐사이트 변태를 이용한 거대 자기 변형 소자로서도 이용할 수 있다.

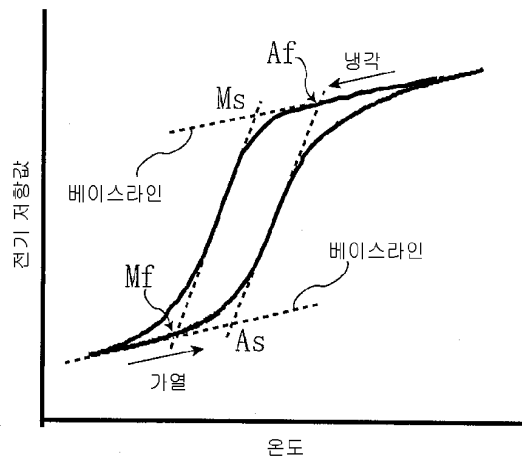
도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 형상 기억 합금의 전형적인 전기 저항 곡선을 개략적으로 나타내는 그래프이다.
- [0026] 도 2는 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정의 일례를 나타내는 개략도이다.
- [0027] 도 3a는 형상 기억 합금의 인장 사이클 시험에 의해 얻어지는 전형적인 응력-변형 곡선을 개략적으로 나타내는 그래프이다.
- [0028] 도 3b는 형상 기억 합금의 응력-변형 곡선으로부터 초탄성 변형을 구하는 방법을 나타내는 그래프이다.
- [0029] 도 4는 실시예 3의 철계 합금 판재에 있어서의 최대 변형이 2%일 경우의 응력-변형 곡선을 나타내는 그래프이다.

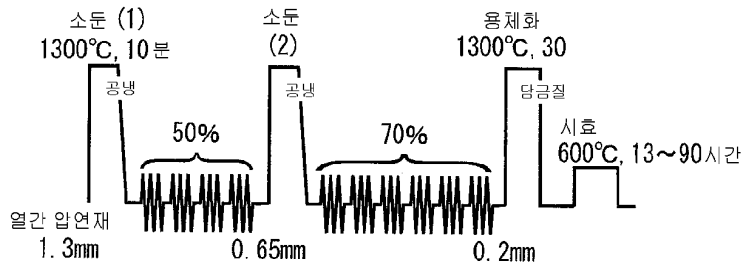
- [0030] 도 5a는 실시예 6의 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정을 나타내는 개략도이다.
- [0031] 도 5b는 실시예 7의 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정을 나타내는 개략도이다.
- [0032] 도 5c는 실시예 8의 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정을 나타내는 개략도이다.
- [0033] 도 5d는 실시예 9의 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정을 나타내는 개략도이다.
- [0034] 도 5e는 비교예 2의 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정을 나타내는 개략도이다.
- [0035] 도 6은 실시예 9의 철계 합금 판재의 압연 방향에 있어서의 γ 상의 결정 방위의 존재 빈도를 나타내는 역극점도(逆極點圖)이다.
- [0036] 도 7은 비교예 2의 철계 합금 판재의 압연 방향에 있어서의 γ 상의 결정 방위의 존재 빈도를 나타내는 역극점도이다.
- [0037] 도 8은 실시예 9의 철계 합금 판재에 있어서의 최대 변형이 15%일 경우의 응력-변형 곡선을 나타내는 그래프이다.
- [0038] 도 9는 실시예 10의 철계 합금의 제1 소둔 공정으로부터 시효 처리까지의 가공 공정을 나타내는 개략도이다.
- [0039] 도 10은 실시예 10의 철계 합금 판재에 있어서의 자화(磁化) 곡선을 나타내는 그래프이다.
- [0040] 도 11은 실시예 10의 철계 합금 판재에 변형을 가한 상태에서 자기 특성을 측정하는 장치를 나타내는 개략도이다.
- [0041] 도 12는 실시예 10의 철계 합금 판재에 변형을 가하기 전, 변형을 가한 상태, 및 변형을 제거한 후의 자화 곡선을 나타내는 그래프이다.
- [0042] 도 13은 실시예 10의 철계 합금 판재에 자장을 인가할 경우에 발생하는 변형을 측정하는 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0043] 도 14는 실시예 10의 철계 합금 판재에 대하여 자장과 변형의 관계를 나타내는 그래프이다.

도면

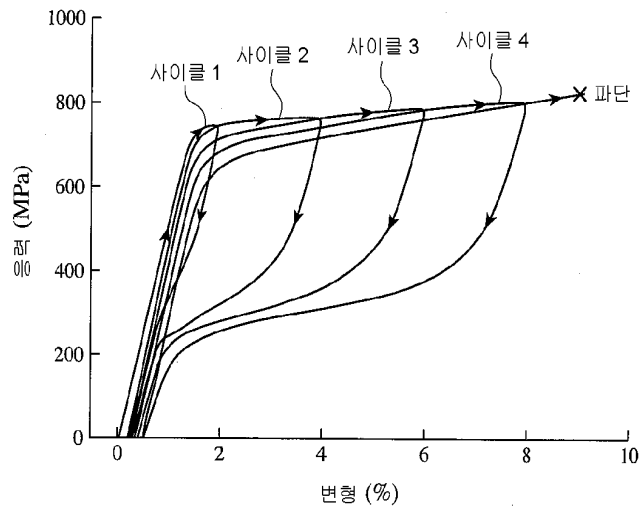
도면1



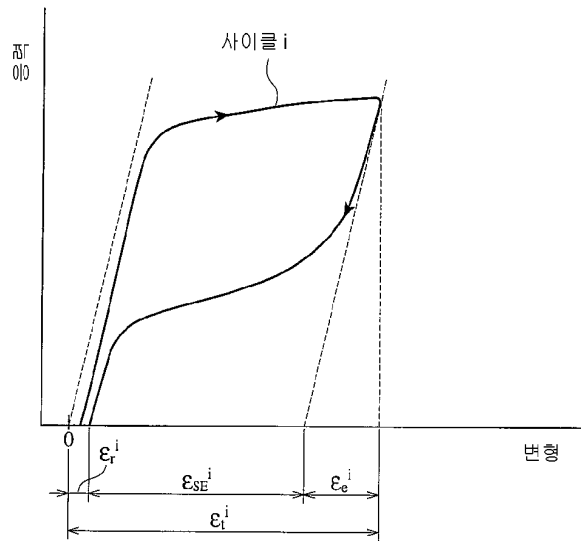
도면2



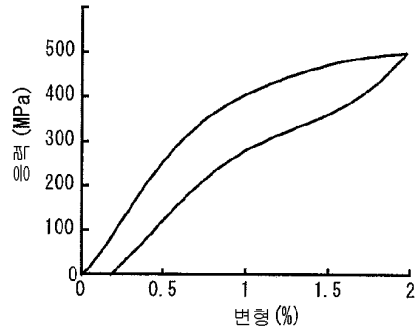
도면3a



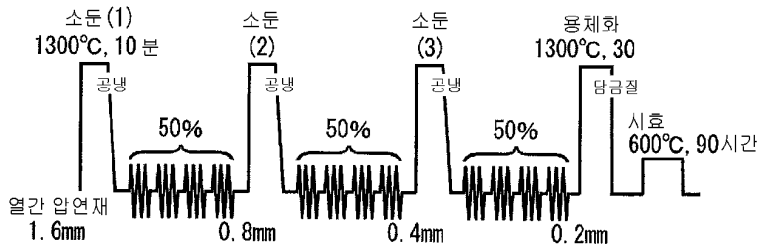
도면3b



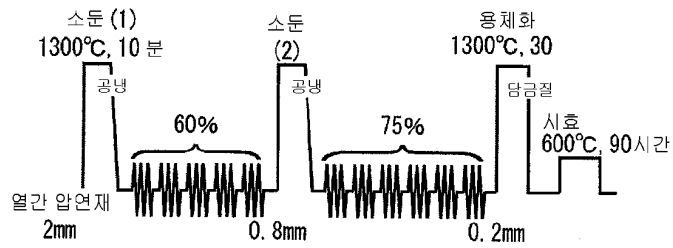
도면4



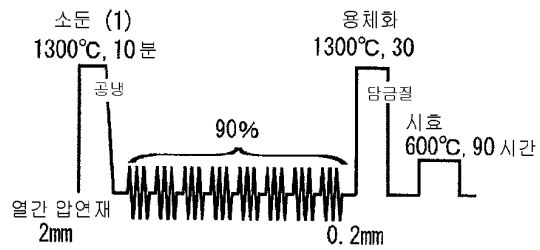
도면5a



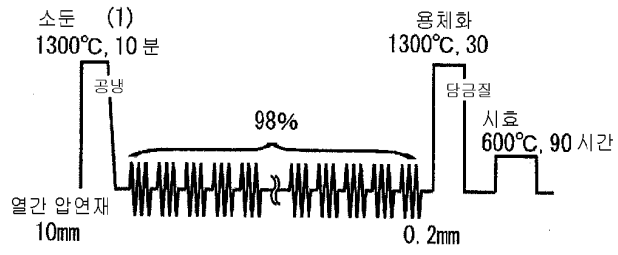
도면5b



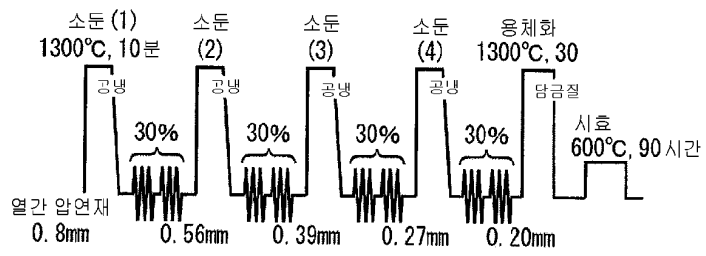
도면5c



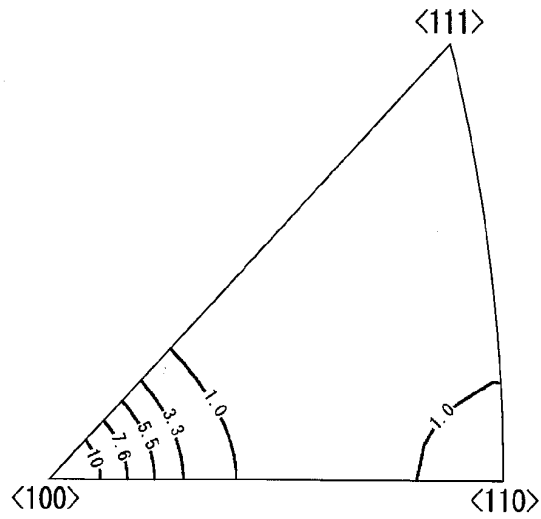
도면5d



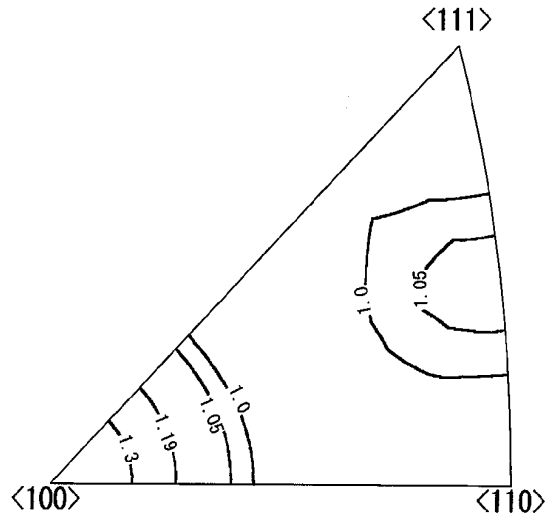
도면5e



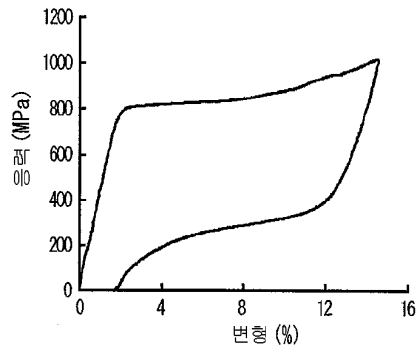
도면6



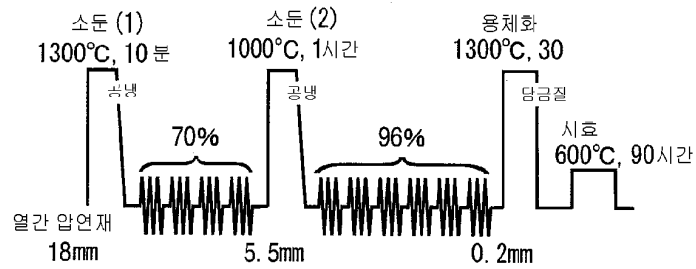
도면7



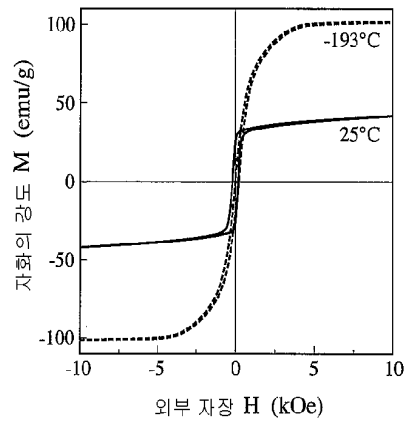
도면8



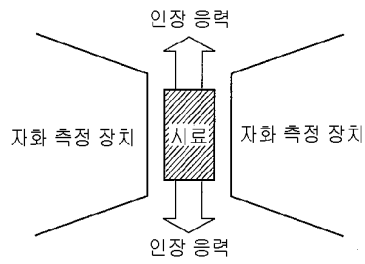
도면9



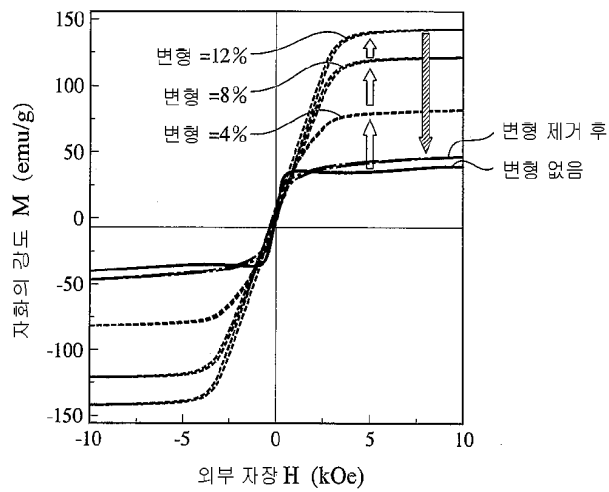
도면10



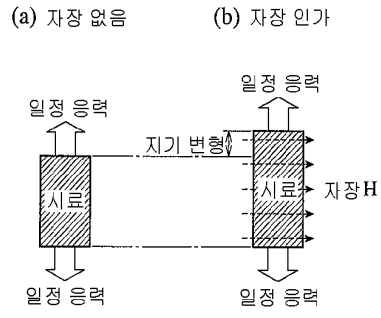
도면11



도면12



도면13



도면14

