

강자성 Ni₂MnGa 형상기억합금에서의 자장유기 변형

Magnetic field-induced deformation in ferromagnetic Ni₂MnGa.

정순종*, 민복기*, 양권승**

(Soon-Jong Jeong*, Bok-Gi Min*, Gwon-Seung Yang**)

Abstract

Ni₂MnGa-based ferromagnetic shape memory alloys (FSMA) are hoped to be used as robust actuators with high performance and power density, as a replacement of other actuation materials such as thermo-mechanical SMAs and mechanical-electric piezoelectrics. Recently, we have observed significant shape changes under magnetic field application when single- and poly-crystalline forms are used. In the present study, two mechanisms have been proposed to predict the magnetic field-induced shape change as a function of external magnetic field at temperatures below M_f and above A_f . In the case of the field-induced shape change at temperature below M_f , paired martensite variants are assumed to form by application of magnetic field. The direction of magnetization in martensites formed in austenite matrix is assumed to be parallel to the applied magnetic field in the case of shape change by application at temperature above A_f . Various energies has been considered in the shape change under two mechanisms.

Key Words : Ferromagnetic shape memory alloys, Ni₂MnGa, Shape change, Variant rearrangement, Martensite transformation

1. 서론

기존의 형상기억합금의 약점중의 하나인 응답속도를 높일 수 있다는 점에서 자기장 유기 형상기억합금에서의 기억능은 매우 큰 관심을 받고 있다. 그러한 합금들중 Ni₂MnGa 강자성 형상기억합금은 높은 전력밀도와 빠른 응답성을 지닌 액츄에이터로서 사용될 수 있으리라고 예상되고 있다. 마르텐사이트 변태와 자기특성사이의 관계를 이해하기 위하여 구조 및 자기특성에 관련된 많은 연구가 진행되었다 [1~3]. 그 연구에서 마르텐사이트 변태는 자기특성,

특히 포화자화와 투자율에 크게 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. [2, 3] 그러한 자기특성에 관한 변태의 영향과 더불어, 자기장은 마르텐사이트 베리언트의 재배열[4~7]과 변태[8]와 관련된 형상변화를 일으킬 수 있다고 제안되었다. 이전의 연구[4,5,7]에서는 그 형상변화는 M_f 이하의 온도에서 자화거동의 결과로서 설명되었다. 높은 자기이방성이 그러한 자기장 유기 형상변화에 대한 주요인자로서 고려되었다. 하지만, 만약 자기장에 의해 얻어진 자기에너지가 마르텐사이트 베리언트 구조와 변태에 상당한 영향을 미친다면 그 자장 유기변형에서는 여러 종류의 자기 및 기계 에너지 인자들이 고려되어야 한다.

본 연구에서는 자기장 유기 변형거동을 설명하는 두 기구와 관련된 에너지 인자들을 살펴보고 M_f 이하와 A_f 이상의 온도들에서 그 형상변화를 관찰하였다. 그 관찰된 변형들은 마르텐사이트 베리언트 현상학 이론에 기초한 계산값들과 비교되었다. 또한

* : 한국전기연구원 전자기소자 연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1
Fax: 055-280-1644
E-mail : sjeong@keri.re.kr)

** : 조선대학교 재료공학과

자장 유기변태시의 우선 방향된 베리언트들을 관찰하였다.

2. 실험 방법

99.99% Ni과 99.9% Mn과 99.999% Ga을 아크용해법으로 녹여서 합금을 만들었다. 그 합금은 석영관에 진공봉입시킨후 균질화 열처리를 900℃에 2시간동안 하였다. 그런 다음 합금을 상온으로 수냉시켰다. 그 균질화된 합금은 EDM을 사용하여 2×2×6mm의 직육면체 형태로 가공되었다. 그런 다음 900℃에 30분간 열처리한 후 수냉시켰다. 마르텐사이트 변태들은 DSC로 측정되었고 미세구조는 광학 현미경을 사용하여 관찰되었다.

Bridgeman법을 이용하여 직경 130mm과 길이 60mm의 Ni-19.5at%Mn-27at%Ga 단결정을 제작하였다. 결정성장 속도와 시료의 무게는 2mm/hr, 90g 이었다. 그 단결정의 결정 방위는 Electron Backscattering diffraction을 이용하여 결정하였다. 본 연구에서는 연구된 여러 조성의 합금들 중 두 합금, 단결정과 단결정Ni-19.5at%Mn-27at%Ga 시료를 선택하여 M_f 이하와 A_f 이상의 두 온도에서 자기장 유기 변형을 관찰하였다. 마이크로 스트레인 게이지(EA-06-015LA-120)을 시료 표면에 부착하고 자기장 강도를 변화시키면서 그 변형율을 측정하였다. 이 실험에서는 그 게이지는 가해지는 자기장의 방향에 수직인 방향으로 변형율을 측정하였다.

3. 자기장 인가에 의한 형상변형을 설명하는 두 기구

강자성 형상기억합금에서는 자기장인가시 자화거동의 결과로서 마르텐사이트 베리언트의 재배열과 마르텐사이트 변태가 일어난다고 예상된다.

3.1 마르텐사이트 베리언트의 재배열

M_f 이하의 온도에서는 자구 에너지와 변태와 관련된 탄성에너지를 포함하는 전체에너지가 최소화되는 조건에서 마르텐사이트 베리언트들이 형성된다. 만약 마르텐사이트 베리언트의 경계를 이동하는데 필요한 에너지가 자기 모멘트를 회전하는데 사용되는 에너지보다 적다면 그 베리언트의 경계이동으로 자화가 형상 변형과 함께 일어난다. 그 베리언트 경계 이동은 그림 1에 나타내었다. 단순하게 고려하기 위하여 그림 1에서는 단결정에서 두 개의 마르텐사이트 베리언트가 형성되어 있고 각각의 베리언트는 하나의 자기 도메인을 가지고 있다고 가정하였다. 이러한 가정에서 자화거동과 관련된 형상변화를

다음과 같이 설명한다.

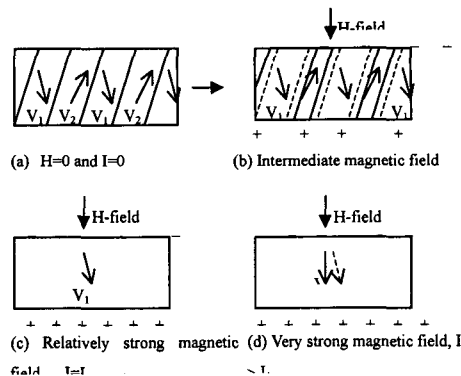


Figure 1. Schematic illustration showing the motion of interfaces between martensite variant 1 and 2 by magnetic field application at a temperature below M_f .

(a) 초기 탈자화된 상태에서는 각각의 베리언트들은 자화용이 방향으로 배열된 자기도메인을 가지고 있다. 가정에서는 오직 두 개의 자기 모멘트가 존재하며, 두 모멘트함은 서로 상쇄되고 정자기에너지는 최소로 되며 자화값은 제로가 된다.

(b) 그림 1(b)의 시료의 위로부터 아래로 자기장이 인가되면 베리언트1이 팽창하고 베리언트 2는 수축한다. 그 결과, 정자기 에너지의 증가와 함께 자화값이 증가한다.

(c) 보다 큰 자기장이 인가시, 베리언트 1의 이동이 진행되어서 결국 베리언트 2는 완전히 소멸하게 된다. 이 상태에서 자화값은 완전히 포화자화에 도달하게 된다.

그림 2에서 보듯이 자화과정의 결과로써 베리언트 1은 팽창하는 것으로 고려된다. 이 조건에서는 전체 에너지 E_{total} 는 베리언트 경계면의 이동에 필요한 기계 에너지 $E_{mechanical}$ 와 정자기 에너지 $E_{magnetostatic}$ 으로 구성된다.

$$E_{total} = E_{magnetostatic} + E_{mechanical} \quad \text{---(1)}$$

이 전체 에너지 E_{total} 이 일반적인 자기 모멘트 회전에 의한 자기에너지 $E_{magnetic}$ 보다 적으면 베리언트 경계 이동이 일어난다.

$$E_{magnetostatic} + E_{mechanical} < E_{magnetic} \quad \text{--(2)}$$

3.2 자기장 유기 마르텐사이트 변태

A_f 이상의 온도에서는 자기장 인가에 의해 마르텐사이트가 형성되리라고 예상된다. 먼저 각각의 마르텐사이트 베리언트가 가해지는 자장의 방향으로 자

기모멘트를 가진 자구를 가진다고 가정한다. 이러한 가정하에서 그림 2에서 보듯이 자장 유기 변화는 다음과 같은 과정으로 진행된다.

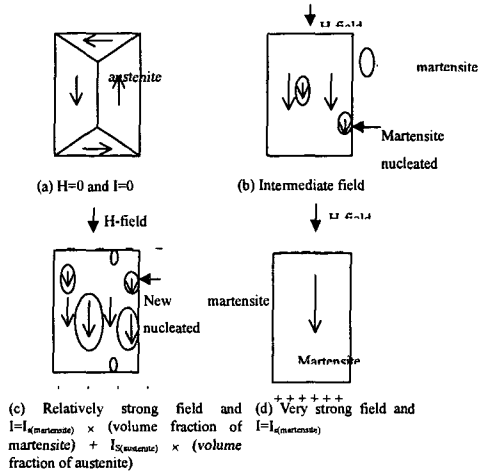


Figure 2. Schematic illustration representing magnetic field-induced martensite transformation at a temperature above A_s .

(a) 초기 상태에서는 전체 결정에너지를 최소화되는 방향으로 다자구 구조의 강자성 오스테나이트상이 존재한다. 이 상태에서 전체 자화값은 제로이다.
 (b) 중간 강도의 자기장이 인가되면 오스테나이트상의 자화는 포화되고 자장이 증가함에 따라 열역학적 상 안정도의 변화에 따라 마르텐사이트상이 생성된다.

(c) 자기장이 증가함에 따라 새로운 마르텐사이트가 생성되며 시료의 자화값은 증가된다.

(d) 매우 큰 자기장이 인가되었을 때 마르텐사이트 베리언트 수가 증가하고 결국 그 마르텐사이트가 시료 전체를 차지하게 된다. 이 때 자화값은 포화자화값과 같게된다.

마르텐사이트 변태가 자화과정에 기여를 하게될 때, 세가지 에너지 인자, 정자기 에너지, 자기탄성에너지, 상변태 에너지들을 고려하여야 한다. 만약 변태에 도움이 되는 외부 응력이 시료에 가해지면 그에 관련된 에너지 $E_{\text{applied stress}}$ 도 고려되고 전체에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{magnetostatic}} + E_{\text{magnetoelastic}} + E_{\text{transformation}} + E_{\text{applied stress}} \quad (3)$$

이러한 전체에너지가 자기 모멘트 회전에 의한 에너지보다 적으면 자기장 유기변태 E_{magnetic} 가 일어날 수 있다.

$$E_{\text{total}} < E_{\text{magnetic}} \quad (4)$$

4. 실험 결과와 논의

4.1 자기장 인가에 따른 변형률 변화

그림 3은 $M_r(-13^\circ\text{C})$ 이하의 -23°C 에서 단결정 Ni-19.5at%Mn-27at%Ga의 자기장변화에 따른 변형률을 보여주고 있다. 오스테나이트상 방향 $[2\ 2\ 1]$ 으로 변형률은 측정되었고 자기장은 $[\bar{6}\ 7\ 2]$ 방향으로 인가되었다. 그림 3에서 보듯이 자기장이 인가됨에 따라 변형률은 포물선형태로 증가되었다. 10kOe의 최대 인가 자장에서는 0.16%의 변형률이 관찰되었다. 그 비교적 큰 변형률은 그림 1에서 나타냈듯이 마르텐사이트 베리언트 경계면의 이동에 의한 것이다.

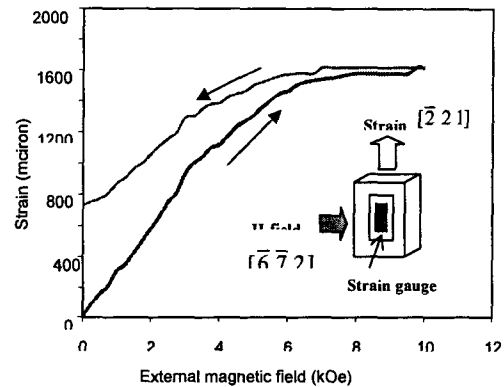


Figure 3. Strain of a Ni-19.5at%Mn-27at%Ga single crystal as a function of magnetic field at -23°C below $M_r(-13^\circ\text{C})$.

다결정 Ni-19.5at%Mn-27at%Ga에서 A_r 이상의 온도 73°C 에서는 10kOe의 자기장이 인가됨에 따라 마르텐사이트 변태가 일어났으며 126MPa의 압축응력하에서 그 변형률은 0.82%이었다.

4.2 자기장인가시 우선 생성된 마르텐사이트 베리언트의 결정과 회복가능한 변형률의 계산

인가된 자장에 대한 우선 방향된 마르텐사이트 베리언트들은 광학적 관찰로 결정되었다. 또한, 마르텐사이트의 현상학적 이론을 이용하여 결정된 방향에 따른 각 베리언트의 확장에 따른 회복가능한 변형률이 계산되었다.

그림 4는 -35°C 까지 냉각된 시료의 마르텐사이트 구조와 자장인가시 구조의 변화를 보여주고 있다. 관찰된 마르텐사이트 베리언트들은 베리언트 A, B, C, D로 명명되었고 자기장은 $[\bar{6}\ 7\ 2]$ 방향으로 인가되었다. 자기장이 인가된 미세구조와 인가되지 않은

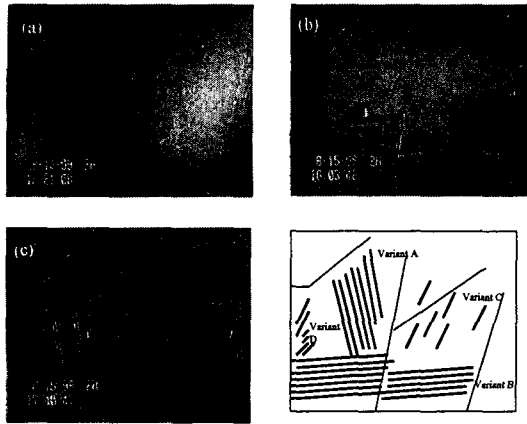


Figure 4. Microstructure of martensite thermally formed by cooling -35°C with and without magnetic field (10kOe) in a single crystalline Ni-19.5at%Mn-27at%Ga alloy.

구조를 비교해보면 베리언트 A의 부피가 증가했다. 그 미세구조에 대한 electron backscattering diffraction 분석에 따르면 베리언트 A, B, C, D가 habit plane $(0\ \bar{1}\ 1)$, $(1\ \bar{1}\ 0)$, $(\bar{1}\ 0\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$ 를 가지고 있었다. 자기장이 $[\bar{6}\ 7\ 2]$ 방향으로 인가되었을 때 habit plane $(0\ \bar{1}\ 1)$ 을 가지고 있는 베리언트 A가 우선 형성되는 베리언트임을 보여주고 있다. 오스테나이트와 마르텐사이트상의 격자상수와 현상학 이론 (W-L-R theory)[9, 10]을 이용하여 habit plane, 형상변형 행렬, 회복가능한 변형률을 계산하였다. 사용된 격자 상수 ($a=5.92\text{\AA}$, $c=5.544\text{\AA}$, $a_0=5.83\text{\AA}$)은 다결정 Ni-19.5at%Mn-27at%Ga의 중성자회절 실험에서 얻어졌다. 각각의 베리언트의 habit plane과 결정학적 방향 $[0\ 1\ 0]$, $[1\ \bar{1}\ 0]$, $[\bar{2}\ 2\ 1]$ 에 따른 베리언트의 최대 회복가능 변형률을 나타내었다. 그 계산에 따르면, 최대 인장 및 압축 변형률은 각각 2.67%, 5.13%인 것으로 예상된다. 그림 4와 계산 결과로부터 베리언트 1(-)의 habit plane $(0.004416\ 1\ -1.08)$ 은 베리언트 A $(0\ \bar{1}\ 1)$ 에 매우 근접한 것으로 사료된다. 현상학 이론에서의 베리언트 1(-)이 미세구조에서의 베리언트 A에 해당한다면, 베리언트 A는 $[\bar{2}\ 2\ 1]$ 방향으로는 회복가능 인장변형률 0.617%를 가지는 것으로 계산되었다.

그림 4에서 보듯이 두 온도에서 자기장 인가에 의한 변형은 자기장이 시료에 인가될 때 마르텐사이트 베리언트의 재배열과 변태가 일어날 수 있음을 보여주었다. 그림 4에서의 자기장 인가시 마르텐사이트 미세구조 변화는 자장인가시 일부 베리언트가 우선적으로 배향 형성될 수 있으며 Gibbs free energy의

변화에 따른 것으로 사료된다. 현상학 이론에 따르면 자기장은 $[\bar{6}\ 7\ 2]$ 방향으로 인가될 때 베리언트 1(-)의 부피가 증가되며 $[\bar{2}\ 2\ 1]$ 방향으로는 인장변형률 0.617%을 가질 수 있다. 하지만 실험상에서 약 0.16%가 얻어졌으며 이는 계산값의 1/4배에 해당한다. 실제 실험에서는 일부 자기장 영역에서만 마르텐사이트 베리언트 경계면 이동에 필요한 전체에너지가 자기모멘트 회전에 요구되는 자기 에너지 보다 적고 그 영역에서만 실제 베리언트 재배열이 일어나는 것으로 사료된다.

5. 결론

1. 변태온도보다 저온에서 단결정 Ni-19.5at%Mn-27at%Ga와 고온에서 다결정 Ni-19.5at%Mn-27at%Ga에서 자기장 유무 형상변형이 관찰되었으며 이는 베리언트 재배열과 변태와 관련되어 있다.
2. 인가 자기장 방향에 따라 우선 형성되는 베리언트들을 관찰하였다.

참고 문헌

- [1] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town and M.S. Peak, *Phil. Mag.* B49, 295, 1984.
- [2] V.V. Kokorin and V.A. Chernenko, *Phys. Met. Metall.*, vol.68, no.6, 111, 1987.
- [3] V.V. Kokorin, V.A. Chernenko, V.I. Val'kov, S.M. Konoplyuk and E.A. Khapalyk, *Phys. Solid State*, vol.37, no.12, 2049, 1995.
- [4] K. Ullako, J.K. Hung, C. Kantner and R.C. O'Handely, *Appl. Phys. Lett.*, vol.69, no.23, 1988, 1996.
- [5] O'Handely, *J. Appl. Phys.*, vol.83, no.6, 3263, 1998.
- [6] R.D. James and M. Wuttig, *Phil. Mag. A*, vol.79, no.5, 1273, 1998.
- [7] R. Tickle and R.D. James, *J. Mag. Magn. Mater.* vol.195, 627, 1999.
- [8] K. Inoue et al., *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Trans.*'99(JMIC-3), 1120, 1999.
- [9] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman and T.A. Read, *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol.197, 1503, 1953.
- [10] C.M. Wayman, *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformation*, Macmillan Co., New York, 1964.