

## Ti-Ni-Cu 형상기억합금의 상변태 및 초탄성에 미치는 가공열처리의 영향

이오연·박영구·천병선\*

전북대학교 공과대학 금속공학과

\*충남대학교 공과대학 금속공학과

Effect of Thermomechanical Treatment on the Phase Transformation and Superelasticity in Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy.

O. Y. Lee, Y. K. Park and B. S. Chun\*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

### ABSTRACT

Transformation behavior and superelastic behavior of Ti-Ni-Cu alloys with various Cu content has been investigated by means of electrical resistivity measurement, X-ray diffraction, tensile test and transmission electron microscopy. Two types of heat treatment are given to the specimens : i ) Solutions treatment. ii ) thermo-mechanical treatment.

The transformation sequence in solution treated Ti-Ni-Cu Alloys substituted by Cu for Ni up to 5at.% occurs to B2 $\rightleftharpoons$ B19' and it proceeds in two stages by addition of 10 at.%Cu, i. e, B2 $\rightleftharpoons$ B19 $\rightleftharpoons$ B19'. Also, it has been found that Ti-30Ni-20Cu alloy transformed in one stage : B2 $\rightleftharpoons$ B19. The thermo-mechanically treated Ti-47Ni-3Cu alloy transformed in two stages : B2 $\rightleftharpoons$ rhomboheral phase $\rightleftharpoons$ B19', while transformation sequence in Ti-45Ni-5Cu and Ti-40Ni-10Cu alloy transformed as same as solution treated specimens. The critical stress for inducing slip deformation in solution treated and thermo-mechanically treated Ti-40Ni-10Cu alloy is about 90MPa and 320Mpa respectively.

### 1. 서 론

동원자조성의 Ti-Ni합금은 B2형 모상에서 약간 왜곡된 B19'(단사정구조)의 마르텐사이트상으로 열탄성형변태에 의해서 현저한 형상기억효과가 나타난다.<sup>1)</sup> 이 합금의 변태온도는 Ni농도나 열처리조건에 따라

현저하게 변화할 뿐 아니라 Ni과잉의 Ti-Ni합금을 가공열처리 할 경우 B2 $\rightleftharpoons$ R $\rightleftharpoons$ B19와 같이 2단계로 일어난다.<sup>2, 3)</sup>

Ti-Ni 2원합금에 제3원소를 첨가하면 Ms온도를 변화시키는데 효과적인 것으로 알려져 있다. 일반적으로 Ms는 첨가원소의 증가에 따라 급격히 저하하며 첨가

량은 가공성 때문에 수퍼센트 정도에 불과하다. 그러나 Cu를 첨가할 경우 25at.%Cu로 치환된 TiNi 합금에서도 형상기억효과가 나타나므로<sup>4)</sup> 지금까지 알려진 첨가원소중 치환될 수 있는 양이 가장 큰 원소이며, 10at.%Cu 첨가시에도 열간 가공성이 우수하다. Ti-Ni 2원합금은 Cu농도가 10at.%인 경우 B2 $\leftrightarrow$ B19' 변태를 하기 전에 orthorhombic구조를 갖는 B19 마르텐사이트가 나타나므로 변태는 B2 $\leftrightarrow$ B19 $\leftrightarrow$ B19'과 같이 2단계로 진행된다.<sup>5, 6)</sup> 1단계의 B2 $\leftrightarrow$ B19 변태는 변태이력이 작으면서도 비교적 큰 변태변형을 수반하므로 열용담성이 우수한 형상기억합금으로 이용될 수 있다.

그러나 용체화처리한 Ti-Ni-Cu 합금은 약 90MPa의 응력하에서 슬립변형이 발생하여 변태이력이 커지고 큰 잔류변형이 발생하는 등 형상기억특성이 저하된다. 형상기억합금은 외부응력이 가하여진 상태에서 사용되는 경우가 많으므로 합금의 실용특성을 향상시키기 위해서는 슬립임계응력을 높게할 필요가 있다.<sup>7, 8)</sup> 본 연구에서는 Ti-Ni-Cu 합금의 슬립임계응력을 높이기 위하여 가공열처리를 행한 Ti-Ni-Cu 형상기억합금의 마르텐사이트 변태거동 및 초탄성 특성을 조사하고 그 결과를 용체화 처리한 Ti-Ni-Cu 합금의 경우와 비교 검토한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편제조 및 열처리

본 연구에서는 4종류의 Ti-Ni-Cu 합금이 제조되었으며, 이들 합금의 배합조성은  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  ( $x=3, 5, 10, 20$  at.%)이다. 합금은 스펀지상Ti(99.7%), 입상Ni(99.9%) 및 무산소동(99.99%)을 소정농도로 칭량하여 흑연도가니 중에서 고주파 진공용해하여 제조하였다. 용탕온도는 1,350°C로 유지하였고 가능한 짧은 시간내에 용해하여 금형에 주입하였다. 용해시간이 길어지거나 용탕온도가 높아지면 탄소의 혼입 가능성이 있으므로 주의해야 한다.

Cu농도가 10at.%이하인 합금 주괴는 10 $\times$ 30 $\times$ 60mm 크기로 절단한 후 약 850°C에서 열간압연하여 두께 1.2mm 판재로 가공하였다. 이들 판상시료는 950°C에서 2시간 동안 균질화처리 후 용체화처리 및 가공열처리를 하였다. 용체화처리는 850°C에서 1시간 유지

후 급냉하였고, 가공열처리는 15, 25 및 30% 냉간압연 후 400~700°C범위에서 1시간 유지 후 급냉하였다. 한편 20at.%Cu 첨가 합금은 열간압연이 불가능하였기 때문에 주괴를 직접 절단하여 시편을 제작하였으며, 용체화처리만 실시하였다. 전기저항측정, X-선 회절, 인장시험용 시료는 이들 판재를 절단하여 제작하였다.

### 2.2 변태점 측정 및 X선 회절시험

변태점은 전기저항 측정 장치로 측정하여 구하였다. 전기저항측정은 0.2 $\times$ 2.0 $\times$ 25mm시편을 5°C로 유지된 HClO<sub>4</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=3:97의 혼합용액에서 전해연마 후 4단자법으로 측정하였고, 냉각·가열속도는 3°C/min로 하였다.

X-선 회절시험은 CuK $\alpha$ 선을 사용하여 70°C에서 -180°C의 온도범위에서 실시하였으며, 가열 및 냉각장치가 부착된 RIGAKU D-MAX 3A형을 사용하였다.

### 2.3 미세조직관찰

미세조직 관찰은 시편의 크기를  $\phi$ 0.3 $\times$ 0.1mm로 한 다음 7%HC10<sub>4</sub>+93%CH<sub>3</sub>COOH의 혼합용액에서 젯트연마 후 부과전자현미경(TFOL, JEM-200B)을 사용하였다.

### 2.4 인장시험

형상기억효과 및 초탄성에 미치는 열처리와 냉간가공도의 영향을 조사하기 위해 인장시험을 하였다. 인장시편은 0.8 $\times$ 4.0 $\times$ 50mm로서 wire cutting하여 제작하였고 표점거리는 20mm로 하였다. 인장시험은 -150°C~200°C의 범위에서 온도조절이 가능한 chamber가 부착된 Instron시험기에서  $\dot{\epsilon}=2.0\times 10^{-3}$ sec<sup>-1</sup>의 속도로 시험하였다. 그리고 인장시 시편은 변형율이 4%될 때까지 인장 후 하중을 제거하고 잔류변형이 남을 경우 A<sub>1</sub>이상으로 가열하여 형상회복율과 초탄성거동을 조사하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 마르텐사이트 변태거동에 미치는 Cu첨가의 영향

Fig. 1은 등원자조성의 Ti-Ni합금에 Ni의 일부를

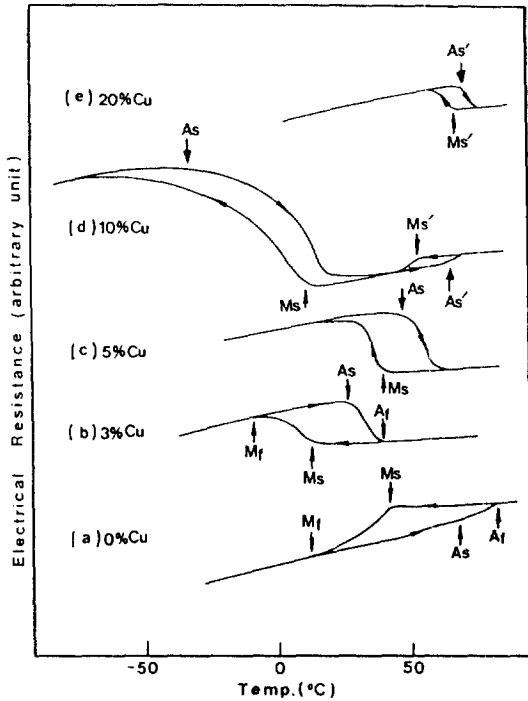


Fig. 1 Effect of Cu content on the electrical resistance-temperature curves of the solution treated Ti-Ni-Cu alloys.

Cu로 치환한 Ti-Ni-Cu 합금을 850°C에서 용체화 처리한 경우의 전기저항-온도곡선이다. Ti-Ni 2원합금은 냉각시  $M_s$  온도에서 전기저항이 감소하나 Ti-Ni-Cu 3원합금은 오히려 증가하고 있으며, Cu조성에 따라 전기저항 곡선의 형태가 현저하게 변화한다. 이러한 전기저항의 변화는 Cu를 첨가한 합금의 변태거동이 등원자조성의 Ti-Ni 합금과 다르며, 변태과정도 Cu조성에 의존함을 의미한다.

Ni대신 25%Cu이상 첨가한 합금에서도 고온상은 입방정(B2)이지만 저온상인 마르텐사이트 결정구조는 Cu농도에 따라 달라진다. 7.5at.%이하의 Cu를 첨가한 Ti-Ni-Cu 합금은  $B2 \rightleftharpoons B19'$ 의 변태를 하나, 그 이상의 Cu조성에서는  $B2 \rightleftharpoons B19$ 의 변태가 일어난다.<sup>2)</sup> Tadaki등<sup>6)</sup>은 Ti-Ni-Cu 3원합금에서 전기저항의 증가가 일어나는 Cu조성부근에서 변태과정의 차이는 없으나 마르텐사이트의 하부구조가 변화됨을 관찰하였다. 즉 3%Cu이하의 조성에서 마르텐사이트의 내부결합은 대부분(111)쌍정이지만, 4~8%Cu 조성에서는 (111)

쌍정 이외에 (001)쌍정, (001)적층결합 등이 존재한다고 하였다. Fig. 1(b)의 3%Cu첨가 합금에서는 Ti-Ni 합금과 달리 마르텐사이트 변태시 전기저항이 증가하는 현상은 이와 같은 하부구조의 차이에 기인한 것으로 생각된다. Ni대신 Cu를 첨가한 Ti-Ni-Cu 합금에서 냉각시 전기저항의 증가가 나타나는 Cu조성은 연구 결과에 따라 약간 차이는 있으나<sup>10, 11)</sup> 대략 3~5%Cu 정도로 본 실험결과와 거의 일치한다.

3%Cu첨가 합금의  $M_s$ 는 12°C로서 등원자조성의 Ti-Ni 합금의  $M_s$ 온도인 44°C에 비하여 저하하는데, 이것은  $\beta$ 상 내에 Cu의 고용으로 격자변형이 일어나 마르텐사이트 변태를 어렵게 하기 때문이다. 그러나 Cu농도가 증가함에 따라 내부구조나 변태과정의 변화에 의해 변태온도는 달라지며 20%Cu 조성에서는 65°C로 나타났다. Fig. 1(b) (c)의 3%Cu와 5%Cu 첨가 합금은  $B2 \rightleftharpoons B19'$ 의 1단 변태를 한다.

Photo. 1은 850°C에서 용체화처리한 5%Cu 첨가

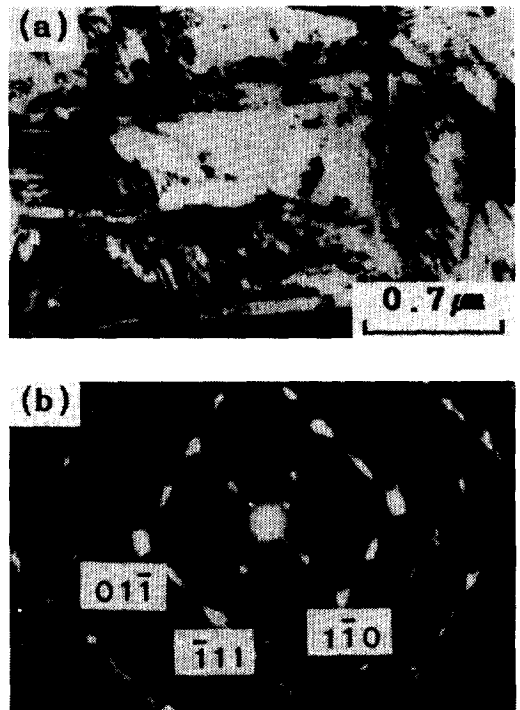


Photo. 1 Transmission electron micrograph and the corresponding diffraction pattern of the solution treated Ti-45Ni-5Cu(at.%) alloy. ([111] B2 // [110] M)

합금의 미세조직과 회절상을 나타낸 것으로 서로 다른 방향의 마르텐사이트 variant가 선명하게 보이고 있다. 회절상(b)로 부터 모상과 마르텐사이트상이 공존함을 알 수 있으며, 전기저항특정으로 부터 구한  $M_s$ 가 37°C임을 감안할 때 모상과 마르텐사이트가 공존하며 X-선 회절시험 결과와도 잘 일치하고 있다.

10%Cu 첨가 합금은 51°C에서 B2→B19의 변태를 하며 더욱 냉각함에 따라 B19의 단상영역을 지나 10°C부근에서 다시 B19'구조로 변태가 일어나는 2단계 변태를 하나, 20%Cu합금은 B2⇌B19의 1단계 변태가 일어난다. 그러나 동일한 B2⇌B19변태를 하는 경우에도 10%Cu조성은 냉각시 전기저항이 감소하나 20%Cu조성에서는 증가하는 것으로 보아, Cu농도에 따라 사방정 마르텐사이트의 하부구조는 차이가 있을 것으로 사료된다.

Fig. 2는 변태온도 이력  $\Delta T(A_s - M_s)$ 에 미치는 Cu조성의 영향을 나타낸 것으로서 동조성의 TiNi합금의  $\Delta T$ 는 약 30°C인데 비하여 Cu를 첨가한 경우 급격히 저하하며, 20%Cu 조성시에는 3°C로서  $\Delta T$ 가 1/10정도로 감소한다. Cu첨가에 의해 변태이력( $\Delta T$ )이 현저히 감소하는 것으로 보아 B2⇌B19변태가 B19⇌B19'변태에 비해 핵생성과 성장이 용이하여 마르텐사이트 변태가 쉽게 일어나는 것으로 생각된다.

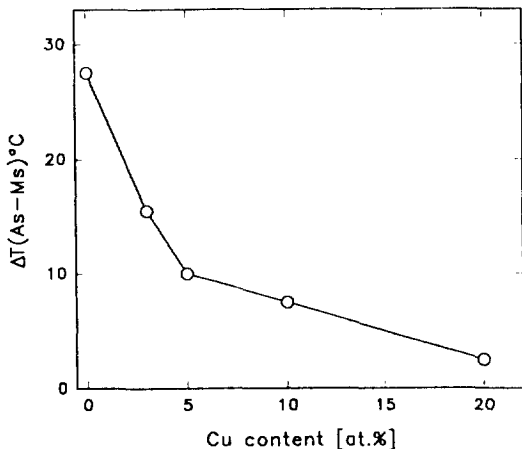


Fig. 2 Effect of Cu content on the transformation hysteresis [ $\Delta T(A_s - M_s)$ ] of Ti-Ni-Cu alloys.

### 3. 2 X-선 회절에 의한 상분석

전기저항-온도곡선상의 변화를 설명하기 위하여 각종 온도에서 X-선 회절 시험한 결과 본 실험에 사용된 모든 조성에서 모상은 CsCl형 구조를 갖는 (110)B2가 나타났으며, 저온상인 마르텐사이트는 Cu 첨가량에 따라 단사정과 사방정의 결정구조를 갖는 것이 확인되었다.

Fig. 3은 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 합금의 회절도형으로써 60°C에서 얻어진 회절도형에서는 B2 모상의 (110)피크가 나타나지만, 이 시료를 50°C까지 냉각시키면 B19 마르텐사이트의 피크가 나타남을 알 수 있다. 다시 0°C까지 냉각시키면 B19' 마르텐사이트의 피크가 나타난다. -100°C까지 냉각시키면 B19 마르텐사이트 피크의 강도는 감소하는데 반하여 B19' 마르텐사이트 피크의 강도는 증가한다. 한편 이 시료를 -100°C에서 -20°C까지 가열하면 B19 마르텐사이트 피크의 강도는 증가하는데 반하여 B19' 마르텐사이트 피크의 강도는 감소한다. Fig. 3(f)의 40°C에서 얻어진 회절도형에서는 B19' 마르텐사이트의 피크는 소멸하고 B2 모상의 피크가 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4는 Ti-30Ni-20Cu 합금의 회절도형이다. Fig. 4(a)의 70°C에서 얻은 회절도형에서는 모상의 (110) 피크가 나타나며, 50°C로 냉각하면 (b)로 부터 알 수 있듯이 B19 마르텐사이트의 피크가 관찰된다. 이 시료를 더욱 냉각하면 B19 마르텐사이트 피크의 강도는 증가한다.(Fig. 4(c)) 다음에 저온으로 냉각한 후 다시 가열하면 Fig. 4(d)에서 알 수 있듯이 B19 마르텐사이트 피크의 강도는 감소하며 모상피크가 나타난다.

이상의 X-선 회절시험으로 부터 Fig. 1의 전기저항 변화는 다음과 같이 설명될 수 있다. 10%Cu 첨가 합금에서 냉각시 고온측에서의 전기저항 감소는 B2→B19 변태에 기인하고 저온측에서의 전기저항증가는 B19→B19' 변태에 기인한다. 가열시 저온측의 전기저항 감소는 B19'→B19변태에 기인하고 고온측의 전기저항 증가는 B19→B2 변태에 기인한다. 따라서 10%Cu 첨가 합금은 B2⇌B19⇌B19'의 2단계 변태가 일어난다. 20%Cu 첨가 합금에서 전기저항의 증가는 B2→B19 변태에 의한 것이며, 가열시 전기저항의 감소는 B19⇌B19' 변태는 일어나지 않고 B2⇌B19의 1단계 변태가 진행된다.

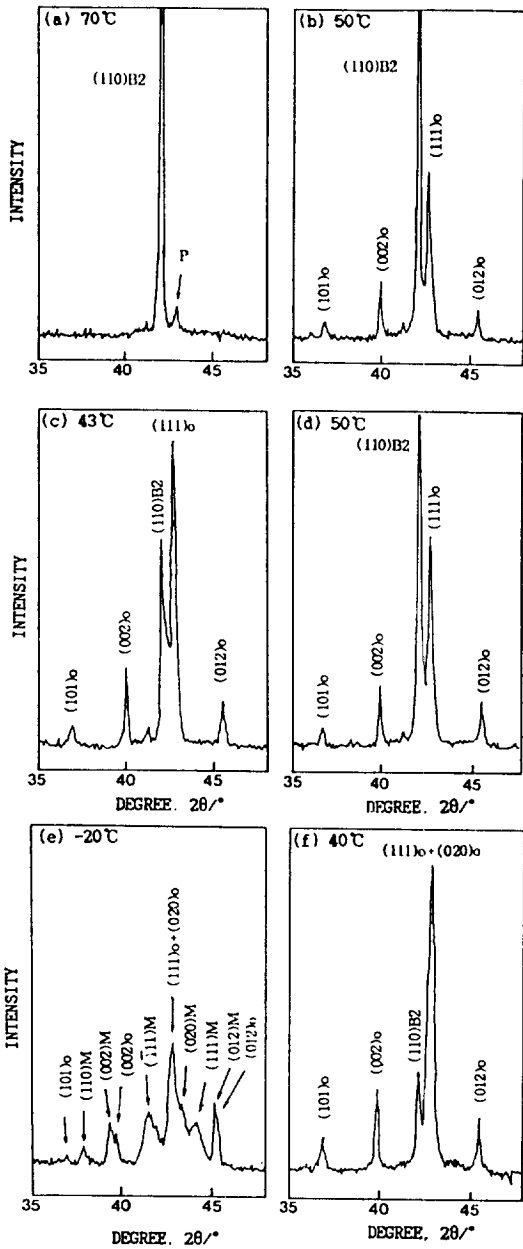


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the solution treated Ti-40Ni-10Cu(at%) alloy.

### 3. 3 마르텐사이트 변태거동에 미치는 가공열처리의 영향

등조성 Ti-Ni 합금의  $M_s$ 온도는 용체화처리와 시효 온도에 거의 영향을 받지 않으나 가공열처리할 경우

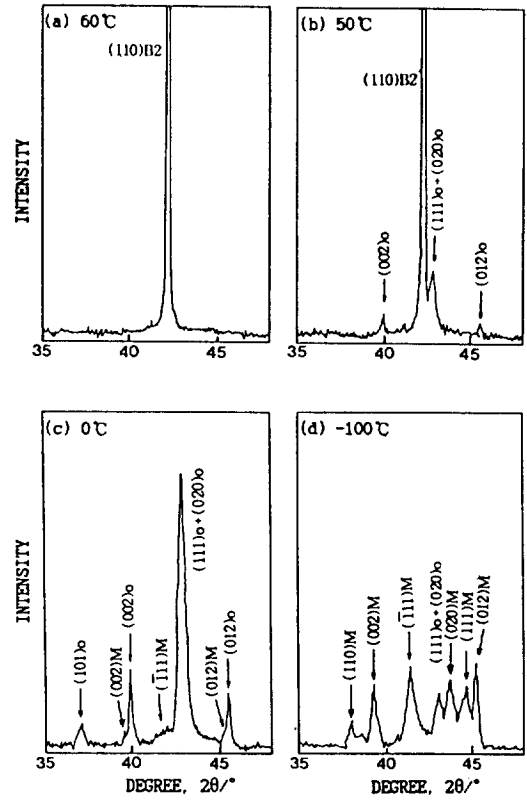


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the solution treated Ti-30Ni-20Cu(at%) alloy.

어닐링 온도에 따라  $M_s$ 온도와 마르텐사이트의 변태거동이 현저하게 변화되며 초탄성 및 열피로 특성등의 기계적 성질이 개선된다.<sup>12, 13)</sup> Fig. 5는 3%Cu 첨가합금의 변태거동에 미치는 가공열처리의 영향을 알아보기 위하여 30% 냉간가공 후 각종 온도에서 어닐링한 경우의 전기저항곡선으로서 400°C 및 450°C에서 어닐링한 경우는 전기저항의 이상증가 현상이 나타나지만, 500°C에서 어닐링한 것은 용체화처리한 경우의 전기저항곡선과 같이  $M_s$ 점에서 전기저항치가 상승하는 Ti-Ni-Cu 합금 고유의 거동을 하며 R상 변태도 나타나지 않는다.  $M_s$ 온도는 500°C의 어닐링시 현저히 상승하며 전기저항곡선의 형태로 보아 가공시 도입된 전위는 거의 소멸된 것으로 생각된다. Otsuka등은 Ti-Ni-Cu 합금에서 냉간가공 후 저온 어닐링할 경우 1.0%Cu 조성 부근에서 R상이 나타난다고 하나,<sup>11)</sup> 본 실험에서는 3%Cu 첨가합금에서도 R상이 나타나며, 변

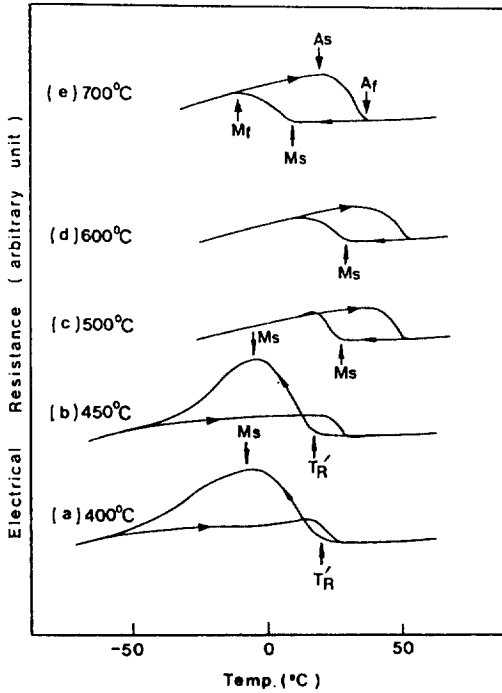


Fig. 5 Effect of annealing temperature on the electrical resistance-temperature curves of the thermo-mechanically treated Ti-47Ni-3Cu alloy.

때는  $B2 \rightleftharpoons B19$ 와 같이 2단계로 일어난다. 가공열처리한 5%Cu 첨가 합금의 전기저항 측정결과 어닐링 온도가 상승함에 따라  $M_s$ 온도가 증가하며 Fig. 5의 3%Cu 첨가합금과 같이 500°C 부근에서  $M_s$ 온도가 현저히 증가한다. 그러나 변태온도 범위  $\Delta T$  ( $A_f - M_f$ )가 용체화처리한 경우에 비하여 상당히 큰 것으로 보아 전위에 의해 형성된 가공잔류응력이 존재하는 것으로 생각된다. 또한 5%Cu 첨가합금은 3%Cu 첨가합금과 달리 가공열처리한 경우에도 R상 변태가 일어나지 않고  $B2 \rightleftharpoons B19'$ 의 변태가 진행된다.

Fig. 6의 10%Cu 첨가합금의 경우는 어닐링온도에 관계없이  $B2 \rightleftharpoons B19 \rightleftharpoons B19'$ 의 2단계의 변태가 일어난다. 또한 B19 및 B19'의 변태개시온도는 어닐링 온도가 감소함에 따라 저하하나, 그 저하 정도는 단사정 변태의 경우가 현저하였다. 이것은 사방정 변태의  $M_s'$ 온도가 전위밀도에 민감하지 않음을 의미하며, 사방정 변태와 관련된 전단변형 에너지가 단사정변태의 그것

에 비해 작기 때문에 전위가 사방정 변태의  $M_s'$ 온도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

3.4 형상기억효과와 초탄성에 미치는 가공열처리 영향

초탄성(Super-elasticity)은 열탄성형 마르텐사이트 변태를 일으키는 합금을  $A_f$ 이상에서 변형 후 하중을 제거하면 소성변형이 손실되는 현상으로서, 응력유기 마르텐사이트 변태와 그 역변태에 의해 일어난다.<sup>14, 15)</sup> 형상기억합금은 외부응력이 가하여진 상태에서 사용되는 경우가 많으므로 이 합금의 실용특성을 향상시키기 위해서는 슬립임계응력을 높게할 필요가 있다. 형상기억효과와 초탄성에 미치는 Cu조성과 열처리의 영향을 조사하기 위하여 1)용체화처리(850°C에서 급냉처리) 2)가공열처리(30% 냉가가공 후 400°C에서 조온소둔)를 행한 시편을 각종 온도에서 인장시험하였다. 인장 시험은 약 4% 변형이 일어날 때까지 인장응력을 가한

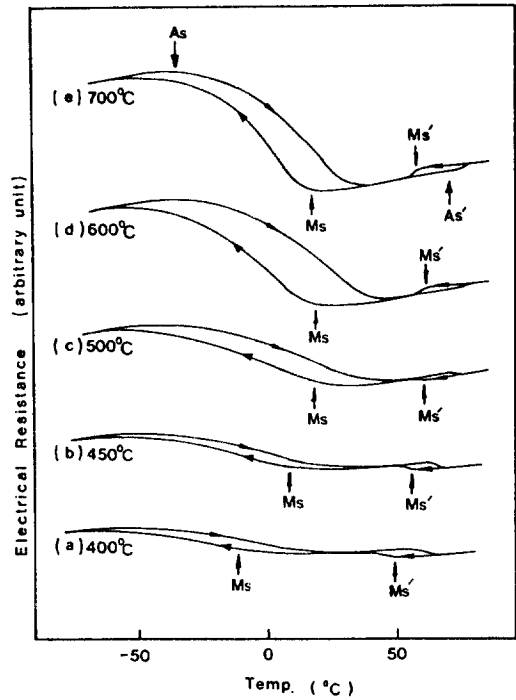


Fig. 6 Effect of annealing temperature on the electrical resistance-temperature curves of the thermo-mechanically treated Ti-40Ni-10Cu alloy.

후 하중을 제거하고, 이때 잔류변형이 남아 있는 시료는 80%까지 가열하여 잔류변형의 회복여부를 조사하였다.

Fig. 7는 850°C에서 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu (at.%) 합금의 응력-변형을 곡선을 나타낸 것이다. 35°C이하의 온도 범위에서 하중을 제거하면 2.5~3.5%의 잔류변형이 존재하지만 A<sub>1</sub>이상의 온도로 가열하면 변형이 회복되는 완전한 형상기억효과를 나타내었다. 40°C~45°C 온도범위에서는 하중제거와 함께 변형이 회복되는 초탄성을 나타내었다. 60°C 이상에서는 하중을 제거하여도 변형이 존재하며 A<sub>1</sub>이상 가열하여도 0.3% 정도의 변형이 존재하였다. 이 잔류변형은 시험온도의 상승과 함께 크게 증가하였다. 용체화처리한 5%Cu 첨가합금에서는 10%Cu 첨가합금에 비하여 마르텐사이트의 변형응력이 높고, 항복응력이 최소가 되는 온도가 40°C로서 약간 상승한 점 이외에는 10%Cu 첨가합금과 유사한 변형거동을 나타내었다.

Ti-40Ni-10Cu 합금에서는 등원자조성의 Ti-Ni 합금에 비하여 초탄성을 나타내는 온도범위가 40~50°C로서 높고, 초탄성을 나타내는 온도범위 이하에서 변형응력이 현저히 낮은 것이 특징이다.<sup>16)</sup> 이와같이 Cu 첨가에 의하여 마르텐사이트의 변형응력이 낮아지는 것은 실용상 이점이 많다. 단 15% 이상 첨가한 합금은 모상의 인성이 떨어져 가공이 곤란하기 때문에 실용상 의미가 없다. 마르텐사이트 상태에서 변형응력이 저하하는 것은 마르텐사이트 variants 계면들 간의 이동이 용이하게 되기 때문이라 생각되지만 향후 연구할 필요가 있다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 합금은 슬립임계응력이 90MPa 정도이며, 60°C에서 인장 후 하중을 제거하였을 때 완전한 초탄성을 나타내지 않고(0.7%의 잔류변형), 형상기억특성도 좋지 않았다. 이 원인은 슬립임계응력이 낮아 응력유기 마르텐사이트의 변형과 동시에 슬립을 일으키기 때문이다.<sup>7)</sup> 슬립임계응력을 증가시키기 위해 가공 열처리한 Ti-40Ni-10Cu 합금을 각종 온도에서 인장시험한 응력-변형률 곡선은 Fig. 8과 같다. A<sub>1</sub>이상인 80°C에서 인장한 경우에 슬립임계응력은 약 320MPa로써 용체화처리한 경우보다 약 3배이상 증가되었으며, 완전한 초탄성과 함께 형상기억특성도 우수하였다.

슬립임계응력을 높이기 위해 Ti-40Ni-10Cu 합금을

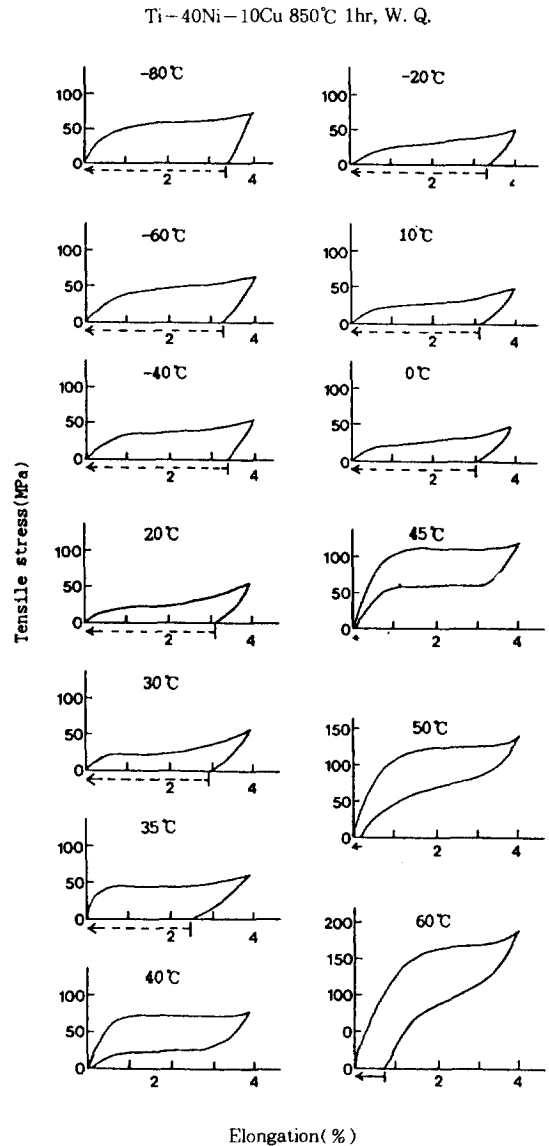


Fig. 7 Stress-strain curves of the solution treated Ti-40Ni-10Cu(at.%) alloy.

15%, 25%, 30%의 냉간압연 후 400°C에서 소둔한 시료에 대하여 A<sub>1</sub>이상인 80°C에서 인장시험한 결과 냉가가공도가 증가함에 따라 의탄성이 현저하게 향상되지만, 가공도 25%와 30%에서는 동일한 초탄성 거동을 나타내었다. photo. 2(a), (b)는 Ti-40Ni-10Cu 합금을 각각 15%, 25% 냉간압연 후 400°C에서 소둔한(가공열처리) 미세조직이며, Photo. 2(c)는 Photo.

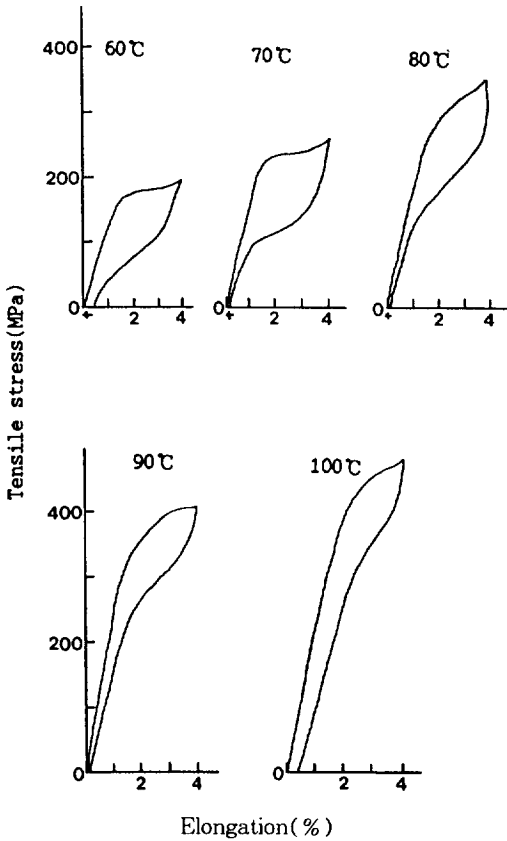


Fig. 8 Stress-strain curves of the thermo-mechanically treated Ti-40Ni-10Cu alloy.

2(a)의 화살표(A)로 표시된 부분의 회절상으로써 {110}B2만이 존재한다. 회절상에서 고리무늬(ring pattern)가 약하게 나타난 점으로 볼 때 15%의 가공도에서는 전위밀도가 낮음을 알 수 있다. 그러나 Photo. 2(b)의 미세조직으로부터 25% 가공도에서는 많은 전위가 도입된 가공조직임을 알 수 있다.

투과전자현미경 관찰로 부터 양호한 형상기억효과 및 초탄성을 얻기 위한 조직은 25% 이상의 냉간가공 후 400°C에서 소둔함으로써 전위가 재배열된 상태의 조직이다. 이러한 조직은 슬립변형에 대한 저항뿐만 아니라 마르텐사이트 변형용력을 현저하게 증가시킨다고 생각된다. Ti-Ni 2원합금에서 슬립임계용력을 증가시키는 방법은 시효에 의한 석출물의 도입이나 가공열처리가 유용한 방법으로 알려져 있지만,<sup>17)</sup> Ti-Ni-Cu 합금은 시효에 의한 석출강화를 기대할 수 없기 때문

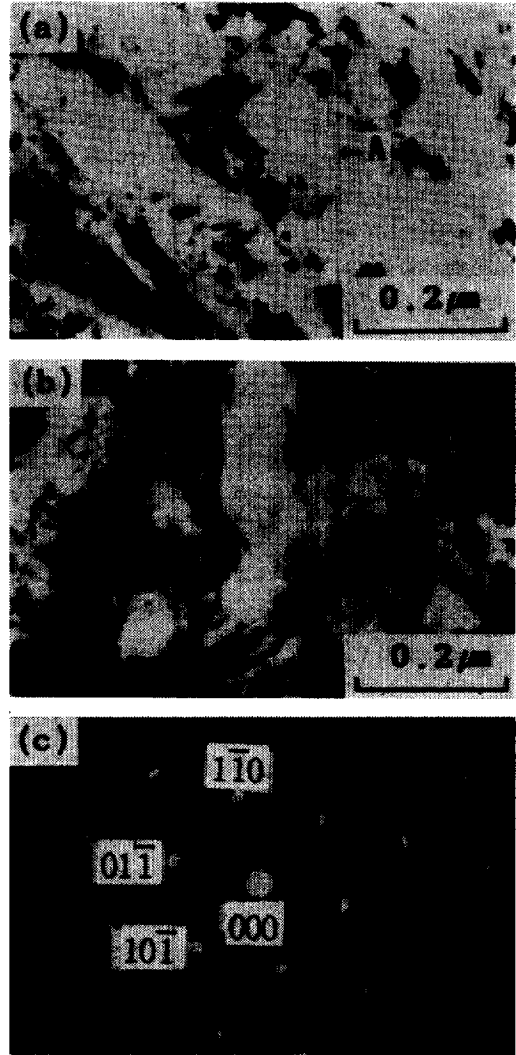


Photo. 2 Transmission electron micrographs and the corresponding diffraction pattern of the thermo-mechanically treated Ti-40Ni-10Cu alloy.

(a) 15% reduction (b) 25% reduction  
(c) diffraction pattern of (a) ( $Z=[111]B2$ )

에 냉간공후 적은 소둔하는 가공열처리가 가장 효과적인 방법이라고 사료된다.

#### 4. 결 론

등원자조성의 Ti-Ni-Cu 합금에 Ni대신 3~20 at.%Cu를 첨가한 Ti-Ni-Cu 형상기억합금에서 Cu농도



와 열처리조건의 변화가 변태거동 및 초탄성 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용체화처리한 3~5at.%Cu 첨가합금의 변태과정은 B2↔B19', 10at.%Cu 첨가합금은 B2↔B19↔B19', 20at.%Cu 첨가합금은 B2↔B19의 변태가 일어난다.

2) 가공열처리한 Ti-47Ni-3Cu 합금은 B2↔rhombohedral phase↔B19'의 2단계변태를 하지만 Ti-45Ni-5Cu합금은 용체화처리한 경우와 동일한 B2↔B19'의 1단계 변태가 진행된다.

3) Ti-40Ni-10Cu 합금에서 용체화처리재는 약 165MPa에서 0.7%의 잔류변형이 존재하지만, 가공열처리재는 320MPa에서도 잔류변형이 거의 나타나지 않는 우수한 초탄성 특성을 나타내었다.

## 후 기

본연구는 1992년도 한국과학재단 특정기초 연구비 지원에 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. F. Hehemann and F. D. Sandrock : *Scr. Metall.*, 5(1971) 801.
2. S. Miyazaki and K. Otsuka : *Philos. Mag.*, 50 (1984) 393.
3. V. N. Khachin, V. E. Gjunter, V. P. Sivokha and A. S. Savvinov : *Proc. ICOMAT-79, Boston*, (1979), 474.
4. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Wiley : *J. Appl. Phys.*, 34(1963) 1467.
5. T. Saburi, K. Komatsu, S. Nenno and Y. Watanabe : *J. Less-Common Met.* 217(1986) 118.
6. T. Tadaki and C. M. Wayman : *Metallography*. 15(1982) 247.
7. 大塚和弘, 清水謙一 : 形状記憶合金, 産業圖書 (1984) 26.
8. K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno : *Proc. of ICOMAT-1986, Nara* (1986) 103.
9. 官崎修一, 小松原邦弘, 大塚和弘 : 日本金屬學會 秋期大會 一般講演概要(1989) 408.
10. O. Mercier, E. Torck, and B. Tirbonod : *Proc. of ICOMAT* (1979) 702.
11. 官崎修一, 小松原邦弘, 大塚和弘 : 日本金屬學會 秋期大會 一般講演概要 (1989) 409.
12. 李炳澤, 南官 廷, 李五演, 千炳善 : 大韓金屬學會 誌, 26(1988) 217.
13. S. Miyazaki, I. Shiota, K. Otsuka and H. Tamura : *MRS Int'l. Mtg. on Adv.* 9(1989) 153.
14. K. Otsuka and K. Shimizu : *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation, Pittsburgh* (1981) 1267.
15. K. Otsuka and K. Shimizu : *Metals Forum*, 4 (1981) 142. 14.
16. T. Saburi, T. Takagaki, S. Nenno and K. Koshino : *Proc. MRS Int. Meet. Adv. Mater., Shape Memory Materials, Tokyo* (1988), 147.
17. 佐分利敏雄, 稔野宗次, 西本泰憲, 鐵谷 誠 : 鐵と鋼, 第 72年 (1986) 571.