

Ti-50.4at.%Ni합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향(II)

김성진^{*} · 우홍식[†] · 박성범^{**}

*금오공과대학교 재료금속공학과 · 동국대학교 안전공학과 · **금오공과대학교 대학원 재료금속공학과
(2005. 7. 11. 접수 / 2005. 9. 12. 채택)

The Effect of Ageing on the Transformation Behavior of Ti-50.4at.% Ni Alloy(II)

Sung-Jin Kim^{*} · Heung-Sik Woo[†] · Sung-Bum Park^{**}

*Department of Materials Science and metallurgical Engineering Kumoh National Institute of Technology
Department of Safety Engineering, Dongguk University

**Department of Materials Science and metallurgical Engineering The graduate school of Kumoh National
Institute of Technology

(Received July 11, 2005 / Accepted September 12, 2005)

Abstract : The shape memory effect in Ti-50.4at.%Ni alloy after solution treatment at 1273K for 2h and aged at 350, 450, 550°C for 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 10hrs had been investigated by differential scanning calorimetry measurement. It was found that ageing in the temperature range of 350°C~550°C induced complex transformation behavior, involving the R-phase and multiple-stage martensitic transformation.

Usually aged Ni-rich NiTi alloys undergo martensitic transformation on cooling from high temperatures in two step : Austenite to R-phase and then R-phase to Martensite (normal behavior). In sample aged at 350°C two distinct DSC peaks arised giving evidence of intermediate stages of martensite transformation. This results in the nucleation and growth of coherent Ni₄Ti₃-precipitate. These explain all features of the evolution of DSC charts during ageing including the number of distinct DS peaks and their positions.

Key Words : TiNi, shape memory alloy(SMA), ageing, DSC(differential scanning calorimetry), B2(A), B19'(M)

1. 서 론

다단계 변태(multi-step transformation)는 TiNi형상 기억합금의 조직이 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태할 때 발생하는 특별한 경우이다. 등원자 TiNi 합금에 대한 마르텐사이트변태는 B2상(오스테나이트, 이하 A)상에서 B19'상(마르텐사이트, 이하 M)으로 직접 변태한다. 그러나 열처리 혹은 열기계적 처리를 하였을 때에는 중간상인 R상이 존재하여 A → R → M으로 변태한다¹⁾. 우홍식 등²⁾은 시효처리된 Ti-50.1at.%Ni합금에서 3단계변태가 일어나고 또 다른 연구자들도^{3,4)} TiNi합금에서도 다단계변태가 일어난다고 보고하고 있으나, 아직까지는 어떠한 조

건이 이러한 현상을 불러일으키는지 명확하게 밝혀지고 있는 않다. 한편, 또 다른 마르텐사이트의 형성에 의해 이러한 거동이 발생한다고 설명하는 시도도 있었다⁵⁾. 그러나 이러한 설명은 X-선 회절 시험 결과 근거가 없슴이 밝혀지기도 하였다⁶⁾. Stroz⁷⁾는 다단계변태거동을 거시적 재료거동과 미세조직과의 상관관계를 연구하였으며 이러한 거동은 특정 전위의 출현과 전위밀도에 의한 영향이라고 발표하였다. 그들은 작은 입계각은 마르滕사이트의 형성을 방해함으로 더 낮은 온도에서 두번째 피크가 발생한다고 제안하였다.

Morawiec 등⁸⁾은 다단계변태거동은 전위에 의해 형성된 국부응력장의 출현에 의한 것이라고 주장하였으며, Favier 등⁹⁾은 MST거동은 석출물의 출현과 이로 인한 응력장의 형성과 관련이 있다고 하였다.

^{*}To whom correspondence should be addressed.
woohs@dongguk.ac.kr

Khalil-Allafi 등¹⁰은 2단계 및 다단계 변태거동은 R상과 M상 사이의 핵생성 장벽의 차이와 두 입자간의 Ni 농도의 차이에 기인한다고 제안하였다. 그러나 다단계변태거동에 관한 만족할 만한 해석은 정상적인 1단계변태와 다단계변태사이에 미세조직의 변화에 초점을 두기 시작하였으며 이들은 전반적인 변태 과정에 대한 미세조직의 변화를 TEM으로 관찰하였다¹¹. 그들은 TiNi석출물 주변에서 R 및 M상이 동시에 생성이 되어 모재쪽으로 성장해감을 관찰하였으며 R상과 M상의 성장속도는 다르다고 보고하였다. R상의 성장은 천천히 이루어지나 M상은 순간적으로 폭발하듯이 급격히 특정한 크기로 성장하며 또한 기지의 나머지 부분으로 성장하기 위해서는 과냉을 필요로 한다고 하였다. 따라서 MST의 역학은 아직 까지도 확실히 밝혀지고 있지 않은 실정이다.

형상기억합금의 응용분야는 커플링(coupling), 조임부(fastener)와 같은 기계부품이나 온도제어장치 그리고 치아 교정틀 등을 비롯한 생체의학재료로도 사용되고 있다. 특히 안전공학측면에서는 화재감지와 동시에 소화수를 분출하는 화재감지기인 스프링 클러, 안전도어의 자동개폐 등 온도의 변화와 관련된 안전장치의 개발에 이용될 수 있다.

또한, actuator재에 있어서 가장 중요한 것은 실제 사용 환경에 적합하도록 열처리나 냉간가공에 의한 SMA의 변태온도의 조절이 필요하고, A와 M 변태온도사이의 온도이력(temperature hysteresis)이 작을수록 경제성 및 실용성이 높으나 형상기억합금에 대한 온도 이력에 관한 연구는 많지 않은 현실이다.

본 연구의 목적은 Ti-50.1at.%Ni합금의 연구에 연속된 Ti-50.4at.%Ni합금에 대하여 시효처리온도 및 시효시간이 온도유기변태거동에 미치는 영향을 연구하여 변태거동특성을 이용한 형상기억합금의 실용화를 위한 적절한 열처리 조건과 이에 대한 배경이론을 확립하고 또한 온도유기변태시의 엔탈피(enthalpy) 변화를 측정하여 응력유기변태거동을 예측하는데 있다.

2. 실험 방법

2.1. 시험재 및 시효처리조건

본 실험에 사용된 재료는 미국의 Specialty Metals 사로부터 구입한 단결정조직의 Ti-50.4at.% Ni 합금을 1273 K에서 2시간동안 불활성 가스분위기 아래에서 용체화처리를 하였다.

제조된 시편의 용체화처리는 시편의 산화를 방지하기 위하여 시편을 석영관에 진공봉입한 후, Lindberg/Blue 전기로를 이용하여 1273K에서 2시간 유지 후, 열음물 속에서 석영관을 파괴하는 담금질을 실시하였다.

그 후 변태온도를 측정하기 위한 시차열분석기(differential scanning calorimeter; DSC)의 시편을 제작하기 위해서는 직경 4inch, 두께 0.012inch의 diamond cutter가 장착된 Buchler ISOMET-low speed cutter를 이용하여 용체화 처리된 시편을 절단하였다. 절단 시의 절단면의 열영향을 최소화하기 위해서 절단부위에 냉각용 윤활유를 공급함과 동시에 45rpm의 저속도로 절단하여 무게가 약 25mg 정도의 육면체 형상으로 준비하였다. 그 후 절단시에 발생할 수 있는 시편 표면의 손상된 층을 제거하기 위하여 시편 표면을 기계적 연마하여 약 20mg의 최종 시편으로 가공하였다. 그 후, 이 시편들에 대한 변태온도에 미치는 시효처리의 영향을 비교, 연구하기 위하여 시효온도를 각각 350°C, 450°C 및 550°C 상태에서 시효시간을 30분부터 10시간까지 다양하게 한 후, 상온의 물속에 급냉을 실시하였다. 그 후 시편표면의 산화막을 제거하기 위해서 3HNO₃ + 2H₂O + 1HF의 용액에서 시편에 대한 산세척을 실시하였다.

2.2. 변태온도의 측정

변태온도의 측정방법에는 일반적으로 시차열분석(DSC)이나 전기저항측정법 등이 있으나 본 실험에서는 DSC방법을 이용하였다. DSC측정으로는 PERKIN-ELMER사의 Pyris 1기를 사용하였으며, 시편이 오스테나이트(A)상태에서 냉각될 수 있도록 실험초기의 온도를 100°C까지 가열한 후, 냉각 그리고 재가열을 하면서 DSC를 측정하였으며 냉각시에는 액체질소를 사용하였다. 온도는 Pyris와 연결된 PC내에 설치된 온도조절 프로그램을 이용하여 아래와 같은 가열 및 냉각절차로 실시하였으며 이때의 가열 및 냉각속도는 10°C/min.으로 유지하였다.

- 1) 실온에서 100°C로 가열
- 2) 100°C에서 3분간 유지
- 3) 100°C에서 -100°C로 냉각
- 4) -100°C에서 3분간 유지
- 5) -100°C에서 100°C로 가열
- 6) 100°C에서 상온으로 냉각

가열 및 냉각의 종료시에 각각 3분간의 일정온도 유

지구간은 다음 단계의 온도변환으로 가기 전에 시편이 열적으로 평형상태에 이르도록 하기 위한 것이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시효처리가 상 변태에 미치는 영향

Fig. 1, 2, 3에서의 단지 용체화 처리된 시편의 DSC결과는 solutionized로 표기된 것이다. 이는 용체화처리된 SMA의 내부에는 석출물이 존재하지 않기 때문에 발생하는 전형적인 1단계 상변태로서 냉각시에는 A상에서 M상으로, 가열시에는 M상에서 A상으로 역변태가 일어남을 보여주고 있다. 우홍식 등²⁾의 Ti-50.4at.%Ni 합금에 대한 DSC결과와 비교하면 A상에서 M상으로의 변태온도는 약 15°C 저하됨을 보여주는데, 이는 Ni의 함유량이 증가할수록 M상으로의 변태온도가 저하된다는 이론과 일치한다¹²⁾.

Fig. 1은 Ti-50.4at.%Ni 합금의 시효온도가 350°C 일 때의 DSC결과이다. 이때의 상변태 거동은 시효시간과는 상관없이 냉각, 가열시에 각각 2단계 변태가 일어난다. 이는 Liu와 Favier¹³⁾의 연구결과와 일치하며 Sitepu 등¹⁴⁾은 시효에 의한 석출물의 발생은 M상으로의 직접적인 변태를 방해한다 하였으며, 이의 이유로서는 M상으로의 변태변형율은 8~10%이나 R상으로의 변태변형율은 0.8%이고 또한 석출물주변의 점성응력장에 의해 전체적인 변형에너지가 작게되어서 1차적으로 A상에서 R상으로 변태한다 하였다. 따라서 냉각시의 첫번째 피크, TR구간은 시효에 의한 석출물주변에 발생한 점성응력장의 영향으로 변태에너지가 작은 A상에서 R상으로 변태하고, 두번째 피크, TM구간은 석출물에 의해 Ni 함유량이 감소되고 또한 점성응력이 발생치 않은 석출물사이의 기지와 R상이 동시에 M상으로 변태하는 것으로 추정되며 이를 간단히 나타내면 냉각시에는 A→R→M, 가열시에는 역으로 M→R→A로 변태한다고 할 수 있다. 그림에서 T_R , T_M , T_{R^*} , T_A 는 냉각, 가열시의 피크순서를 나타낸 것으로서 T_R 은 A→R, T_M 은 R→M, 그리고 T_{R^*} 는 M→R, T_A 는 R→A로의 변태구간에서의 피크의 온도를 나타낸다.

Fig. 1에서 보듯이 시효온도가 350°C 일 때의 DSC 결과를 보면 시효시간에 상관없이 냉각, 가열시에 모두 2단계 변태가 일어나며 시효시간이 증가함에 따라서 T_R 및 T_R 피크면적이 증가하고 또한 T_R 피크면적이 증가함에 따라서 T_M 피크면적은 감소함을 보여주고 있다. 따라서 350°C에서 시효처리를 실시할

경우에는 시효시간과는 상관없이 상변태를 완료하는데 필요한 피크면적 즉 상변태에 따른 발열 및 흡열잠열은 일정함을 보이고 있으며 이의 크기는 엔탈피의 값으로 나타낼 수 있다. 이로 미루어 볼 때, 350°C에서 시효처리를 실시할 경우에는 시효시간을 10시간까지로 변화시켜도 석출물이 기지에 대해 갖는 점성력은 크면서도 일정하며 또한 석출물의 성장도 크지 않다고 생각할 수 있다.

Fig. 2는 시효온도를 450°C로 하였을 때의 DSC 결과이다. 그림에서 보듯이 350°C와 마찬가지로 가열·냉각시에 2단계 변태를 나타내고 있다. 시효시간이 증가함에 따라서 냉각시에는 T_R 과 T_M 이 발생하는 간격은 점점 좁아지고 있으며 가열시에는 시효시간이 0.5시간일 때는 T_{R^*} 과 T_A 는 두개의 피크로 확연히 구분이 되나 시효시간이 1시간 이상일 경우에는 T_{R^*} 와 T_A 는 서로 중첩되어 나타남을 볼 수 있다. 이로써 시효온도를 450°C로 하였을 때는 석출물이 존재하기는 하나 석출물이 기지에 대해 갖는 점성력이나 응력의 영향이 점차 감소하는데 기인되는 것이라고 생각된다.

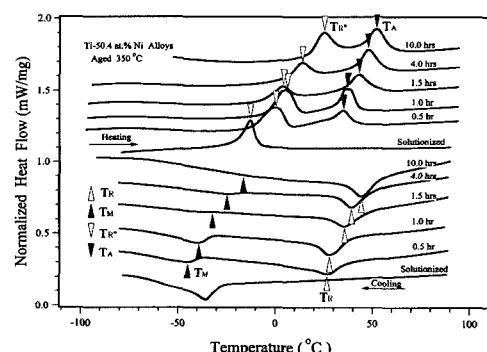


Fig. 1. DSC results of Ti-50.4at.%Ni alloys in ageing for 350°C.

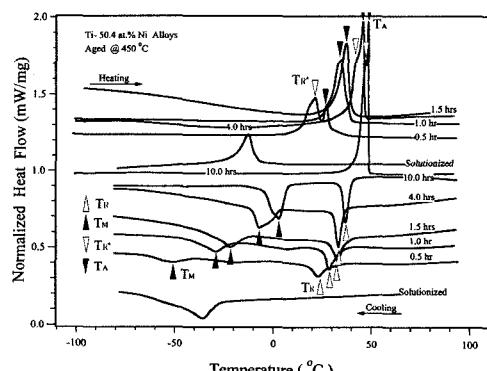


Fig. 2. DSC results of Ti-50.4at.%Ni alloys in ageing for 450°C.

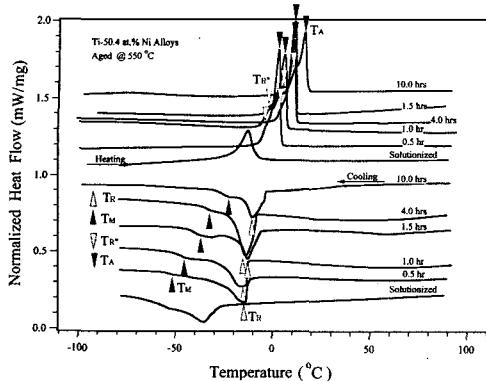


Fig. 3. DSC results of Ti-50.4at.%Ni alloys in ageing for 550°C.

Fig. 3은 시효온도를 550°C일 때의 DSC 결과이다. 그림에서 보듯이 가열·냉각시 모두 2단계 변태를 한다. 그러나 냉각시에도 시효시간이 증가함에 따라서 다른 시효온도조건과는 다르게 피크가 중첩되면서 피크사이의 간격이 현격히 감소한다. 또한 가열시에는 시효시간이 증가함에 따라 피크의 중첩도가 더 커지면서 T_{R^*} 와 T_A 는 구분하기가 어려울 정도로 중첩됨을 보이고 있다. 따라서 시효온도, 550°C 조건에서는 Ti_3Ni_4 석출물이 모재에 대한 점성력을 점차로 거의 잃어 되어서 석출물이 기지에 대하여 응력장을 크게 형성치 않으므로 상변태가 중첩되어 발생한다고 생각할 수 있다.

Fig. 4는 550°C, 1.5hr 시편에 대한 TEM 사진으로서, 석출물의 크기가 300nm이상이 됨을 볼 수 있으며 Treppmann 등¹¹⁾은 시효처리 된 Ti-50.8at.%Ni에서 Ti_3Ni_4 석출물의 크기가 300nm일 때 점성력을 잃어버린다 하였는데, 이로 미루어 550°C의 시효처리에서 발생한 석출물은 거의 비점성을 갖는다고 할 수 있겠다.



Fig. 4. Microstructure of aged(550°C, 1.5hr) Ti-50.4at.%Ni alloy.

이상과 같이 Ti-50.4at.%Ni 합금은 시효온도와 시효시간이 증가함에 따라 Figs. 1, 2, 3에서 같이 R 상이 나타나는 2단계 변태가 일어남을 알 수 있으나, 석출물이 갖는 점성력은 시효온도가 증가함에 따라 현저히 감소하고 이에 따른 변태거동이 다르게 나타남을 알 수 있다. 또한 석출물의 영향을 가장 많이 받는 350°C 시효처리 조건이 재료의 강도 증대에는 가장 효과가 있음을 예측할 수 있겠다.

한편, 시효온도 및 시효시간이 증가함에 따라서 T_M 의 온도가 증가하는데, 이의 증가원인으로서는 석출물의 크기가 조대화 함에 따른 기지내의 Ni농도의 감소와 그리고 기지의 항복강도의 감소에 기인된 것으로 생각할 수 있는데, Hornbogen 등¹⁵⁾은 마르텐사이트 변태시작 온도, M_s 와 시효시간의 관계를 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$\frac{dM_s}{dt} = \pm \frac{\delta T_0}{\delta c} \frac{\delta c}{\delta t} - \frac{\Delta T}{\delta \tau_y} \frac{\delta \tau_y}{\delta t}$$

여기서 T_0 는 평형변태온도이고, C 는 기지내의 Ni농도, ΔT 는 과냉온도, τ_y 는 기지의 항복강도이다. Hornbogen은 $NiTi$ 합금에 대한 $\delta T_0 / \delta c$ 와 $\delta c / \delta t$ 는 모두 음의 부호라 하였으므로 첫번째항은 양의 값을 나타내며 $\Delta T / \delta \tau_y$ 과 $\delta \tau_y / \delta t$ 역시 모두 음의 부호이나 두 번째항은 첫 번째 항에 비해 아주 작은 값을 나타낸다하여 시효시간이 증가함에 따라서 마르텐사이트의 변태온도(T_M)은 증가한다고 할 수 있다.

3.2. 시효시간에 따른 변태온도의 변화

Fig. 5, 6, 7은 350°C, 450°C 및 550°C에서 시효처리한 시험편에 대한 변태피크온도를 시효시간에 따라 구성한 것이다.

그럼에서 보듯이 모든 변태온도는 시효온도와는 상관없이 시효시간이 4시간에 이하일 때는 급격히 증가하나, 4시간 이상에서는 변태온도의 증가가 완만함을 알 수 있다.

이는 시효시간이 4시간이하 일 때는 석출물인 Ti_3Ni_4 생성과 조대화가 뚜렷하게 나타나지만 석출물의 성장은 크게 없음을 알 수 있으므로 시효시간의 기준점은 4시간이 가장 적절하다고 할 수 있다.

Fig에서 ΔT_{RA} 는 T_A 와 T_R 의 온도차이, ΔT 는 T_A 와 T_M 의 온도차이 즉 온도이력을 나타낸다.

SMA합금의 실용화에는 변태온도이력과 회복변형율 그리고 회복응력이 중요하나 우선적으로는

변태온도이력이 중요하다. 높은 회복변형율이 필요한 경우에는 A상 \leftrightarrow M상으로의 변태가 발생해야 하며 이때의 변태온도 이력, ΔT 는 350°C 조건이 80°C, 450°C 조건이 60°C 그리고 550°C 조건이 40°C로 나타나고 있다. 따라서 높은 회복변형율이 필요한 경우에는 변태온도이력이 가장 작은 시효온도가 550°C 조건이 매우 적절하다.

그러나 회복변형율보다는 빠른 응답성과 가역성이 필요한 미소구동소자나 센서 등의 실용화에는 변태온도이력이 작아야만 하며 이 경우에는 A상 \leftrightarrow R상으로 변태가 확연히 구분되면서 변태온도이력이 가장 작은 ΔT_{RA} 가 10°C인 350°C의 시효처리조건이 가장 효율적이라고 판단된다.

한편, 시효온도가 증가함에 따라서 T_R 과 T_M 의 온도차이 그리고 T_{R^*} 와 T_A 의 온도차이가 감소하는 것은 시효온도가 증가함에 따라서 시효에 의한 석출물은 기지에 대해서 350°C에서는 큰점성을 가지나 450°C에서는 점성이 줄어들고 특히, 이는 시효온도가 550°C인 Fig. 7에서 T_R 변태온도가 시효시간과는

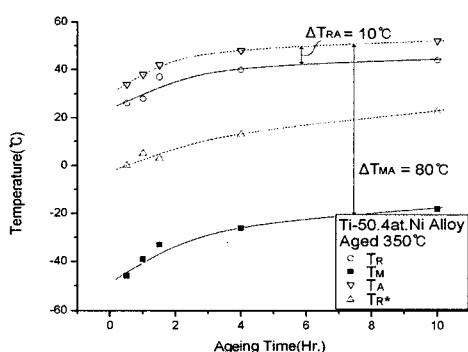


Fig. 5. Comparison of DSC cooling and heating peak temperatures on the various ageing times for aged 350°C.

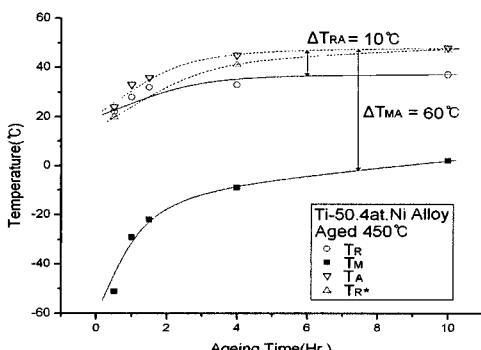


Fig. 6. Comparison of DSC cooling and heating peak temperatures on the various ageing times for aged 450°C.

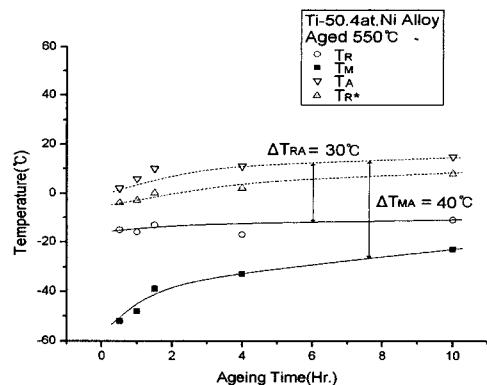


Fig. 7. Comparison of DSC cooling and heating peak temperatures on the various ageing times for aged 550°C.

상관없이 모든 시효시간조건에서 일정하게 나타남으로서 550°C에서는 석출물이 조대화되어 이의 점성이 크게 감소하고 있음을 추측할 수 있다.

따라서 온도유기변태거동은 시효시간보다는 시효온도가 더욱 중요하다고 생각된다.

3.3. 상변태에 따른 엔탈피의 변화로부터 응력유기변태거동의 예측

응력유기변태와 온도유기변태와의 관계는 Clausius-Clapeyron 식¹⁶⁾, $\frac{d\sigma}{dT} = \rho \frac{\Delta h}{\varepsilon T}$ 으로 나타낼 수 있으며, 온도유기변태에서 상변태에 따른 Δh 를 구할 수 있으면 윗 식을 이용하여 $d\sigma/dT$ 를 구할 수 있다. 따라서 이때의 $d\sigma/dT$ 를 이용하여 실제 온도조건에 따른 응력유기마르텐사이트가 발생할 수 있는 응력의 크기를 예측할 수 있다.

Fig. 8은 Ti-50.4at.%Ni합금을 시효온도 330°C, 시효시간을 1시간으로 하였을 때의 DSC결과를 나타낸 것이며, 그림에서 보인 듯이 상변태의 시작점과 끝나는 점을 연결한 직선과 피크곡선사이의 면적은 엔탈피의 값으로 나타낼 수 있으며 냉각에 의한 A상(오스테나이트)에서 M상(마르텐사이트)으로의 변태를 완료하는데 발생한 발열잠열의 크기는 엔탈피로 10.69J/g, 역으로 가열에 의한 M상에서 A상으로의 변태시의 흡열잠열의 크기는 엔탈피로 10.59J/g으로 나타났다. 윗식에서 Ti-50.4at.%Ni합금의 밀도, $\rho = 6.4\text{g/cm}^3$, 회복변형율, $\varepsilon = 0.058^{15)}$ 로 하고 $T = (T_M + T_A)/2$ 로 하여 $d\sigma/dT$ 를 계산하면 4.3으로 구할 수 있다. 따라서 모든 조건의 엔탈피값을 이용하여 $d\sigma/dT$ 와 시효온도에 따른 시효시간의 변화관계는 Fig. 9와 같이 나타낼 수 있다.

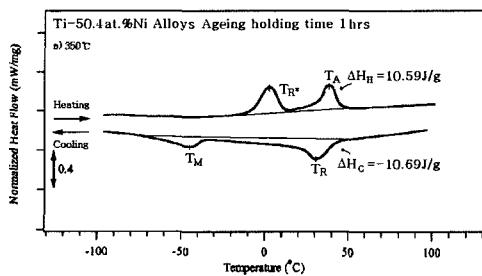


Fig. 8. DSC Results for aged case(1 hour at 350°C) in Ti-50.4at.%Ni alloy.

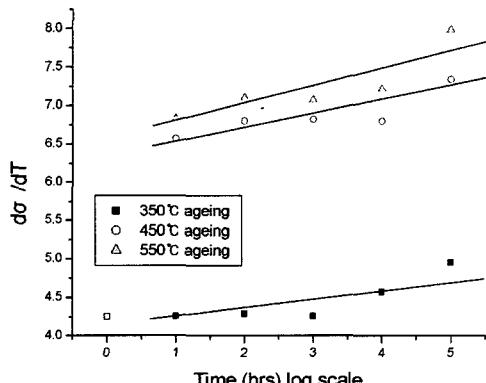


Fig. 9. Comparison of $d\sigma/dT$ (Clausius Clapeyron slope) on the various ageing times.

Fig. 9에서 보듯이 시효처리의 온도가 증가함에 따라 $d\sigma/dT$ 의 값이 크게 나타나고 있으며 이는 시효온도가 높을수록 시편이 더 큰 열에너지를 흡수하므로 변태시에 더 많은 에너지 즉 엔탈피를 방출 및 흡수하는 것에 기인된 것으로 생각되며, 또한 동일 시효온도에서 시효시간이 길어질수록 역시 $d\sigma/dT$ 값이 크게 나타나고 있음을 알 수 있겠다.

Fig. 9에서 solutinized 상태에서의 $d\sigma/dT$ 는 4.2이고, 350°C의 시효처리는 $d\sigma/dT$ 는 4.3~4.9, 450°C에서는 6.57~7.12, 550°C에서는 6.6~7.7로 계산되었다. 따라서 동일한 시효시간 조건에서 시효온도가 증가하면 응력유기변태가 일어나기가 점점 어려워질 예측할 수 있다. 그러나 주어진 시효온도에서 시효시간이 길어질 경우에는 $d\sigma/dT$ 의 값은 모두 비슷한 기울기로 증가함으로서 초기의 $d\sigma/dT$ 값이 중요함을 알 수 있다. 따라서 응력유기변태를 이용한 형상기억특성을 이용하려면 350°C로 시효처리를 한 것이 가장 실용성이 있음을 알 수 있다. 또한 이 그림에서의 각 데이터포인트를 이용하면 실제 온도조건에 따른 응력유기마르텐사이트가 발생할 수 있는 응력의 크기를 예측할 수 있다.

4. 결 론

Ti-50.4at.%Ni을 기본조성으로 하는 형상기억합금에 대한 시효처리에 따른 상변태거동을 실험, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시효온도가 350°C, 450°C 및 550°C일 때, 시효시간과는 상관없이 A↔R↔M의 2단계 변태가 발생하며, 시효온도가 증가할수록 석출물에 의한 점성력이 감소하여 변태파크가 점차로 중첩되는 경향을 보이고 있다.
- 2) 본 실험조건의 모든 시효온도 조건에서 시효시간이 4시간 이상일 때는 변태온도의 변화가 거의 없게 나타남으로서 석출물의 성장은 더 이상 일어나지 않음을 알 수 있다.
- 3) 높은 회복변형율이 필요한 경우에는 A↔M로의 변태온도 이력이 가장 작게 나타나는 550°C의 시효처리가 적당하며, 회복변형율보다는 빠른 응답성이 필요한 미소구동소자재의 실용화에는 A↔R로의 변태온도 이력이 가장 작은 350°C의 시효처리 조건이 적당하다.

- 4) 상변태에 따른 엔탈피의 변화로부터 ds/dt 의 기울기를 계산할 수 있었다. 또한 이 결과를 이용하여 응력유기변태거동의 예측이 가능하며, 응력유기변태는 시효시간보다는 시효온도의 영향을 많이 받았고 시효온도가 증가함에 따라 응력유기변태는 점점 어려워짐을 예측할 수 있었다.

참고문헌

- 1) K.otsuka and C. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, pp. 27~45, 1988.
- 2) 우홍식, 박성범, 강봉수, 김성진, "Ti-50.1at.%Ni 합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향(I)", 한국안전학회논문집, 제19권, 제4호, pp. 1~7, 2004.
- 3) Jiu-Song Zhu and R. Gotthardt, "New phase transition peak in NiTi alloy", Physics Letters A, Vol. 132, Issue 5, pp. 279~282, 1988.
- 4) D. Stroz, J. K Warciak, H. Morawiec, "Effect of ageing on martensitic transformation in TiNi shape memory alloy", J. Mater. Sci., Vol. 23, pp. 4127~4131, 1988.
- 5) H. Sehitoglu, A. Wagoner Johnson, H. S. Woo, R. Hamilton, H. J. Maier, Y. Chumlyakov, "Detwinn-

- ing and Hysteresis in NiTi Alloys”, Nato International Workshop Metz, pp. 23~26, 2002.
- 6) H. Morawiec, D. Stroz, T. Goryczka, D. Chrobak “Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy”, *Scripta Materialia*, Vol. 35, Issue 4, pp. 485~490, 1996.
 - 7) D. Stroz, “Precipitation process in a deformed near equiatomic alloy”, *Journal de Physique III*, No. 11, pp. 293~298, 1997.
 - 8) H. Morawiec, D. Stroz, D. Chrobak, “Effect of early stages of precipitation and recovery on the multi-step transformation in deformed and annealed near-equiatomic NiTi alloy”, *Scripta Materialia*, Vol. 48, pp. 571~576, 2003.
 - 9) D. Favier, Y. Liu, and L. Oreas, “Experimental Hysteresis of NiTi during ferroelastic and superelastic deformation”, *Journal de Physique III*, No. 11, pp. 477~481, 1997.
 - 10) J. Khalil Allafi, X. Ren and G. Eggeler, “The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys”, *Acta Materialia*, Vol. 50, Issue 4, pp. 793~803, 2002.
 - 11) D. Treppmann, E. Hornbogen, D. Wurzel, “The effect of recrystallization and precipitation processes on the functional and structural properties in TiNi Alloy”, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*, Vol. 5, pp. 569~574, 1995.
 - 12) J. Khalil Allafi, X. Ren and G. Eggeler, “The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys”, *Acta Mater.,* Vol. 50, pp. 793~803, 2002.
 - 13) Y. Liu and D. Favier, “Stability of ageing-induced multiple-stage transformation behavior in a Ti-50.15% Ni alloy”, *J. Phys. IV*, Vol. 11, pp. 113~118, 2001.
 - 14) H. Sitepu, W. Schmahl, J. Khalil Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, D. M. Tobbens and M. Tovar, “Neutron diffraction phase analysis during thermal cycling of a Ni-rich NiTi shape memory alloy using the Rietveld method”, *Scripta Mater.,* Vol. 46 pp. 543~548, 2002.
 - 15) E. hornbogen, V. Mertinger and D. Wurzel, “Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys”, *Scripta Metall.*, Vol. 44, pp. 171~178, 2001.
 - 16) P. Wollants, M. De Bonet and J. R. Roos, Metallkd., “On the stress-dependence of the latent heat of transformation as related to the efficiency of a work performing cycle of a memory engine”, *Scripta Metall.*, Vol. 14, pp. 1217~1223, 1980.