(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0106927
(43) 공개일자 2023년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 14/00 (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 14/00 (2013.01)
C22C 30/00 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2022-0002664
(22) 출원일자 2022년01월07일
심사청구일자 2022년01월07일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남태현
경상남도 진주시 진주대로 1317 이현하이클래스웰 가아파트, 107동 1002호
노정필
경상남도 진주시 초장로14번길 27 진주초전푸르지오1단지101동1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김수성

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금 및 그 제조방법**

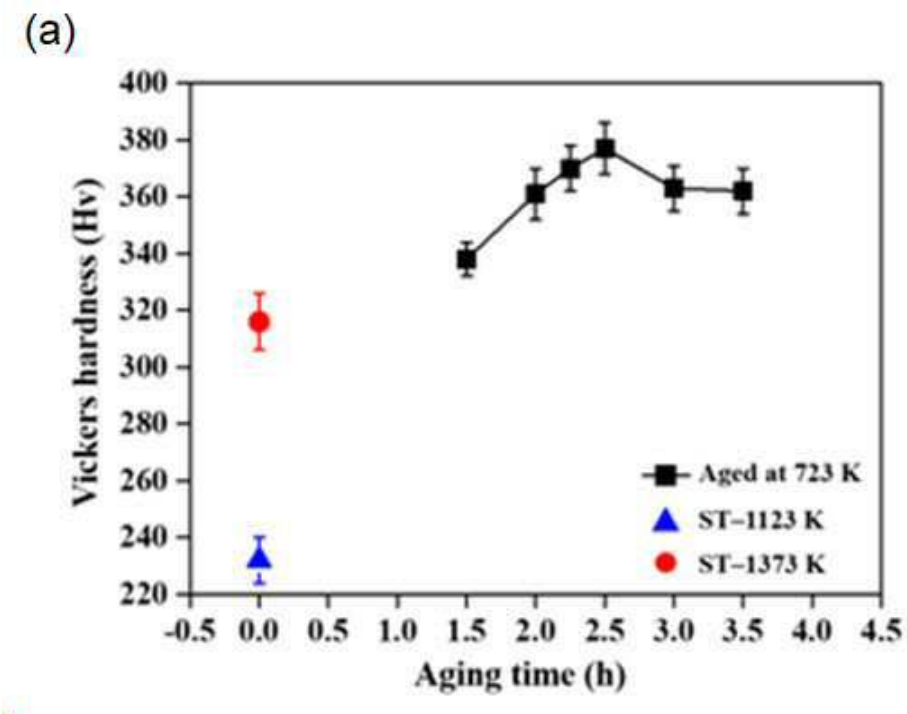
(57) 요 약

본 발명은 시효처리에 의해 형상기억 및 초탄성 효과가 향상되는 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금 및 이를 적합하게 제조하기 위한 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금, Cu: 12.0 at.% 내지 20.0 at.%, Cu+Ni: 50.5 at%보다 크고

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2a



52.0 at.% 이하를 함유하며, 잔부는 Ti 및 불가피한 불순물인 성분 조성을 가지고, 초탄성 회복율이 97% 이상이며, 매트릭스와 코히어런트 계면을 갖는 준안정 $C11_b$형 석출물을 포함하고, 마르텐사이트 변태 중 소성변형이 억제되는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은, 순도 99.99 %의 Ti, 99.9 %의 Ni 및 99.99 %의 Cu를 제조하고자 하는 합금의 조성이 되도록 각각 칭량하여 Ar 분위기에서 아크용융하는 단계; 조성 균질성을 위해 6번 재용융하는 단계; 각각의 용융 후에 뒤집는 단계; 얻어진 합금 잉곳을 1123 K에서 열간 압연하여 두께 1.2 mm의 시트로 하는 단계; 시트를 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 용체화처리하는 단계; 얼음물에 담금질하는 단계; 용체화처리한 시트를 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 시효처리하는 단계; 얼음물에 담금질하는 단계; 산화층을 전해연마하여 제거하는 단계에 의하여 제조된다.

(52) CPC특허분류
C22F 1/183 (2013.01)
C21D 2201/01 (2013.01)
C21D 2211/008 (2013.01)

(72) 발명자
오정석
경상남도 진주시 새평거로 75 (평거동, 평거휴먼시아4단지) 412동 502호

김정기
경상남도 진주시 새평거로 25, 108동 1402호 (평거동, 더퀸즈웰가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135175
과제번호	2020R1A4A3079417
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실 개척형
연구과제명	통합소재설계법을 활용한 적층제조 기반 생체소재용 Ti신소재 및 조형체 개발
기 여 율	100/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

Cu: 12.0 at.% 내지 20.0 at.%,

Ni+Cu: 50.5 at%보다 크고 52.0 at.% 이하를 함유하며,

잔부는 Ti 및 불가피한 불순물인 성분 조성을 가지고,

용체화처리에 이은 시효처리에 의해 초탄성 회복률이 향상되는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초탄성 회복률이 97 % 이상이 되는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 용체화처리에 이은 시효처리에 의해 준안정 $C11_b$형 석출물이 생성되는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 준안정 $C11_b$형 석출물은 매트릭스와 코히어런트 계면을 갖는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금.

청구항 5

제4항에 있어서,

마르텐사이트 변태 중 소성변형이 억제되는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금의 제조방법으로서,

순도 99.99 %의 Ti, 99.9 %의 Ni 및 99.99 %의 Cu를, 제조하고자 하는 합금의 조성이 되도록 각각 칭량하여 Ar 분위기에서 아크용융하는 단계:

조성 균질성을 위해 6번 재용융하는 단계;

각각의 용융 후에 뒤집는 단계;

얻어진 합금 잉곳을 1123 K에서 열간 압연하여 두께 1.2 ㎜의 시트로 하는 단계;

상기 시트를 진공(1.5 × 10^{-5} torr) 중에서 용체화처리하는 단계;

얼음물에 담금질하는 단계;

용체화처리한 시트를 진공(1.5 × 10^{-5} torr) 중에서 시효처리하는 단계;

얼음물에 담금질하는 단계;

산화층을 전해연마하여 제거하는 단계를 포함하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 용체화처리는 1273 K 내지 1373 K의 온도에서 1 시간 이상 수행하는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 시효처리는 723 K 이상 873 K 미만의 온도에서 0 시간보다 길고 80 시간 이하의 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 시효경화된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 시효처리에 의한 석출경화에 따라 형상기억 및 초탄성 효과가 향상되는 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 등원자 Ti-Ni 합금에서는, B2(입방정계)로부터 B19'(단사정계)로의 열탄성 마르텐사이트 변태가 발생하며 이러한 열탄성 마르텐사이트 변태와 함께 고유한 형상기억 효과가 수반되는 것으로 알려져 있다. 1단계 B2-B19' 변환에 더하여 열-기계적 처리에 의해 2단계 B2-R-B19' 변환이 관찰되었으며, 등원자 Ti-Ni 합금에 Fe, Al, Mo와 같은 세 번째 원소를 추가하고 시효 처리하면, B2-B19' 변태가 일어나기 전에 R(삼방정계) 상이 유도된, Ni-풍부 Ti-Ni 합금이 된다. B2-B19' 변태와 관련된 변태 변형률 및 히스테리시스는 각각 ~ 10 % 및 ~ 50 K로 크고, B2-R 변태와 관련된 변태 변형률 및 히스테리시스는 각각 ~ 1 % 및 ~ 2 K로 작다. Ti-Ni 합금의 응용에 대한 다양한 요구 사항을 충족하기 위해 B2-B19'와 B2-R 변태와 관련된 변태 변형률과 히스테리시스 사이의 간격을 채우는 것이 바람직하다. 등원자 Ti-Ni 합금에서 Ni 대신 Cu를 7.5 at% 이상으로 대체하면 B19 상(사방정계)이 유도되고 Ti-40Ni-10Cu 합금에서 B2-B19 변태와 관련된 변태 변형률 및 히스테리시스는 각각 3.2 % 및 12 K로 B2-B19' 및 B2-R 변태와 관련된 변형률과 히스테리시스 사이에 놓이게 된다.

[0003] Ti-Ni 합금을 실용화하는 데 필수적인, 안정적인 형상기억과 초탄성 특성을 얻기 위해서 극복해야 될 하나의 장애물은 마르텐사이트 변태 동안 소성 변형을 억제하는 것이다. 가공 열처리에 의한 가공경화와 시효처리에 의한 석출경화는 Ti-Ni 합금의 슬립에 대한 임계응력을 높이는 데 효과적이고, 이러한 석출경화는 마르텐사이트 변태 동안 소성 변형을 억제할 것으로 기대된다. 그러나 불행히도 이러한 종래의 열처리는 Ti-Ni-Cu 합금에 있어서 그 효과가 미미하다. Cu 함량이 12.5 at% 이상인 Ti-Ni-Cu 합금은 가공 열처리에 너무 부서지기 쉬워진다. 또한 Ti-Ni-Cu 합금은 Ti_3Ni_4 석출물을 형성하지 않는데, 이 석출물은 일반적으로 Ni-풍부 Ti-Ni 합금을 시효처리하면 형성되고 슬립에 대한 임계 응력을 개선하는 데 필수적이다. 비특허문헌 1은 Ti-40.5Ni-10Cu 합금 판재를 용체화처리한 후, 시효처리하면 $C11_b$형 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상이 형성된다고 개시하였다. 상기 Ti-40.5Ni-10Cu 조성을 갖는

합금 판재에 있어서, $C11_b$형 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상은 Ti-40.5Ni-10Cu 합금의 초탄성 효과를 충분히 향상시키지 못하는데, 이는 완전한 초탄성 효과를 위한 충분한 석출경화 효과를 유도하지 못한다는 것을 강력하게 시사한다.

[0004] 스퍼터링에 의해 제조된 Ti-Ni-Cu 박막을 결정화하기 위해 적당한 온도에서 어닐링하면 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상 석출물이 관찰된다. $Ti(Ni,Cu)_2$ 상 석출물을 포함하는 박막은 완벽한 형상기억 효과를 나타내었고, 이는 상기 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상 석출물에 의한 석출경화에 기인한다.

[0005] 합금 판재와 박막에서 $Ti(Ni,Cu)_2$ 입자에 의한 석출경화 효과 차이는 입자크기의 차이와 관련이 있는 것으로 보인다. 합금 판재의 $Ti(Ni,Cu)_2$ 입자의 폭과 길이는 각각 약 25 nm와 1000 nm인 반면, 박막의 $Ti(Ni,Cu)_2$ 입자의 폭과 길이는 각각 2 nm 및 60 nm이다. 이는 Ti-Ni-Cu 합금 판재에 적절한 시효처리를 수행하여 박막과 유사한, 미세한 $Ti(Ni,Cu)_2$ 입자를 형성하면 석출경화 효과가 나타날 수 있으므로 우수한 형상 기억 및 초탄성 효과를 얻을 수 있음을 의미한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) T. Fukuda, T. Saburi, T. Kakeshita, M. Kitayama, 'Shape memory behavior of Ti-40.5Ni-10Cu(at%) alloy affected by C11b-type precipitates', Mater. Trans., 38(1997) 107-111.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 액츄에이터 등에 사용되는 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은 안정적인 형상기억과 초탄성 특성을 가져야 한다. 상기 비특허문헌 1은 Ti-40.5Ni-10Cu 합금 판재를 용체화처리한 후, 시효처리하면 $C11_b$형 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상이 형성된다고 개시되어 있으나, 완전한 초탄성 효과를 위한 충분한 석출경화 효과를 보여주지 못하고 있다.

[0008] Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 액츄에이터 등의 분야에 적극적으로 활용하기 위해서는 완전한 초탄성 효과를 위한 충분한 석출경화 효과를 얻을 수 있는 Ti-Ni-Cu계 합금판재의 개발이 절실하게 필요하다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 종래의 과제를 해결하기 위한 것으로서, 시효처리에 의한 석출경화 효과로 형상기억 및 초탄성 효과가 향상된 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은, Cu: 12.0 at.% 이상 20.0 at.% 이하, Ni+Cu: 50.5 at%보다 크고 52.0 at.% 이하를 함유하며, 잔부는 Ti 및 불가피한 불순물인 성분 조성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은, 초탄성 회복율이 97 % 이상인 것이 바람직하다.

[0013] 상기 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은, 매트릭스와 코히어런트 계면을 갖는 준안정 $C11_b$형 석출물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은, 시효처리에 의한 석출경화 효과에 따라 마르텐사이트 변태 중 소성변형이 억제되는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금은, 순도 99.99 %의 Ti, 99.9 %의 Ni 및 99.99 %의 Cu를, 제조하고자 하는 합금의 조성이 되도록 각각 칭량하여 Ar 분위기에서 아크용융하는 단계:

[0016] 조성 균질성을 위해 6번 재용융하는 단계;

[0017] 각각의 용융 후에 뒤집는 단계;

[0018] 얻어진 합금 잉곳을 1123 K에서 열간 압연하여 두께 1.2 ㎜의 시트로 하는 단계;

[0019] 상기 시트를 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 용체화처리하는 단계;

[0020] 얼음물에 담금질하는 단계;

[0021] 용체화처리한 시트를 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 시효처리하는 단계;

[0022] 얼음물에 담금질하는 단계;

[0023] 산화층을 전해연마하여 제거하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0024] 상기 용체화처리는 1273 K 내지 1373 K의 온도에서 1 시간 이상 수행하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 시효처리는 723 K 이상 873 K 미만의 온도에서 0 시간보다 길고 80 시간 이하의 시간동안 수행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 시효처리에 의한 석출경화 효과로 형상기억 및 초탄성 효과가 향상된 판재 형상의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 얻을 수 있다.

[0028] 본 발명에 따르면, 초탄성 회복률이 97 % 이상인 판재 형상의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 얻을 수 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 용체화처리에 이은 시효처리에 의해 준안정 $C11_b$형 석출물이 생성되는 판재 형상의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 얻을 수 있다.

[0030] 본 발명에 따르면, 상기 준안정 $C11_b$형 석출물이 매트릭스와 코히어런트 계면을 갖는 판재 형상의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 얻을 수 있다.

[0031] 본 발명에 따르면, 상기 시효처리에 의한 석출경화 효과에 따라 마르텐사이트 변태 중 소성변형이 억제된 판재 형상의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 얻을 수 있다.

[0032] 본 발명의 제조방법에 따르면, 종래의 방법으로는 얻을 수 없는, 시효처리에 의한 석출경화 효과로 형상기억과 초탄성 특성이 향상된, 판재 형상의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은, (a) 1123 K, (b) 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 후방산란전자(BSE) 이미지이다.

도 2는, (a) Ti-40Ni-12Cu 합금 및 (b) Ti-39Ni-12Cu 합금의, 1123 K 및 1373 K에서 용체화처리한 시편의 비커스 경도와 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 시효처리한 시편의 시효처리 시간에 대한 비커스 경도의 변화를 나타낸다.

도 3은, 1373 K에서 1 시간동안 용체화처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금 및 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 시효처리 시간에 대한 시차주사열량(DSC) 커브이다.

도 4는, 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 2.5 시간(a, c), 3.5 시간(b, d) 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 X선 회절패턴이다.

도 5는, 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 2.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 (a) 명시야 전자현미경(TEM) 이미지와, (b) 해당 전자회절패턴이다.

도 6은, 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 2.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 (a) 저배율 고분해능전자현미경 사진, (b) (a)에서 점선 박스로 표시된 영역의 확대 사진으로, B2 매트

릭스 내의 준안정 $C11_b$형 석출물을 보여주는 사진, (c) (b)의 해당 고속프리에변환 회절패턴, (d) (c)에서 하얀색 원으로 표시된 B2 점들의 역 고속프리에변환 이미지, (e) (d)의 개략도이다.

도 7은, 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 3.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 (a) 저배율 고분해능전자현미경 사진, (b) (a)에서 점선 박스로 표시된 영역의 확대 사진으로, B2 매트릭스 내의 준안정 $C11_b$형 석출물을 보여주는 사진이다.

도 8은, 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 2.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 고각환형암시야-주사투과전자현미경(HAADF-STEM) 이미지이다.

도 9는, (a) 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금과 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 2.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 스트레스-스트레인 커브이고, (b) 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 Ti-39Ni-12Cu 합금과 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 723 K의 온도에서 60 시간 시효처리한 Ti-39Ni-12Cu 합금의 스트레스-스트레인 커브이다.

도 10은, 1373 K의 온도에서 1 시간동안 용체화처리한 후, 873 K의 온도에서 45 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 X선 회절 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] Ti-Ni-Cu 합금에 대한 종래의 열처리는 형상기억 및 초탄성 특성의 향상에 있어서 그 효과가 미미하다. 상기 비특허문헌 1은 Ti-40.5Ni-10Cu 합금 판재를 용체화처리한 후, 시효처리하면 $C11_b$형 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상이 형성된다고 개시되어 있으나, 완전한 초탄성 효과를 위한 충분한 석출경화 효과를 보여주지 못하고 있다.

[0036] 스퍼터링에 의해 제조된 Ti-Ni-Cu 박막을 적당한 온도에서 어닐링하면 폭과 길이가 각각 2nm 및 60 nm로, 종래의 벌크 상태 Ti-Ni-Cu계 합금에서보다 작은 크기의 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상 석출물이 관찰되고, 이를 포함하는 박막은 완벽한 형상기억 효과를 나타낸다.

[0037] 본원의 발명자는 이러한 점에 착안하여, Ti-Ni-Cu 합금 판재에 적절한 용체화처리 및 시효 처리를 수행함으로써 박막과 유사하게, 준안정 $C11_b$형 석출물인 미세한 $Ti(Ni,Cu)_2$ 입자를 형성하고, 이에 따른 석출경화 효과에 의해 우수한 형상 기억 및 초탄성 효과를 얻을 수 있는 Ti-Ni-Cu계 형상기억 합금 판재를 제조하기에 이르렀다.

[0038] Ti-Ni-Cu계 형상기억 합금 판재의 각 성분은 다음과 같다.

[0039] Cu : 12.0 at.% 이상 20.0 at.% 이하

[0040] Cu는, 12.0 at% 미만에서는 석출경화 효과가 없어 적용성이 없고, 20.0 at%보다 많을 때는 취성이 커서 재료의 소성변형이 불가능하다.

[0041] Ni + Cu : 50.5 at.%보다 크고 52.0 at.% 이하

[0042] Ni + Cu는, 50.5 at% 이하에서 석출경화 효과가 부족하거나, 없어 적용성이 없고, 52.0 at%보다 많을 때는 재료의 취성이 커서 깨지기 쉬우므로 소성변형이 불가능하다.

[0044] <실시 태양>

[0045] 본 발명의 Ti-Ni-Cu계 형상기억합금을 제조하기 위하여, 순도 99.99 %의 Ti, 99.9 %의 Ni 및 99.99 %의 Cu를 Ni: 40.0 at%, Cu: 12.0 at%, Ti: 48.0 at%의 조성 및 Ni: 39.0 at%, Cu: 12.0 at%, Ti: 49.0 at%의 조성이 되도록 칭량하여 순수한 Ar 분위기에서 아크 용융 방법으로 합금 잉곳을 제조하였다. 조성의 균질성을 보장하기 위하여 잉곳을 뒤집어 6회 재용융시켰다. 합금 잉곳은 1123 K에서 열간 압연하여 두께 1.2 mm의 시트로 하였다. 그 후, 진공(1.5×10^{-5} torr) 중, 1123 K 및 1373 K에서 1시간 동안 용체화처리한 다음 얼음물에 담금질했다. 1373 K에서 용체화처리한 시트 중 일부는 진공(1.5×10^{-5} torr) 중, 723 K에서 정해진 시간에 따라 시효처리한 다음 얼음물에 담금질했다. 비교를 위해 일부 표본은 873 K에서 45 시간 동안 시효처리 되었다. 모든 시편은 기계적 연마 후 5 부피% $HClO_4$ 및 95 부피% CH_3COOH의 전해질 용액으로 전해 연마되었다.

[0046] 1123 K와 1373 K에서 용체화처리한 시편의 미세구조는 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7900F)으로 조사하

였고, 그 조성은 에너지분산X선분광법(EDS)으로 조사하였다. 경도는 0.5 kg의 하중에서 마이크로 비커스 경도계로 측정하였다. 시편의 결정 구조는 308 K 및 223 K에서 CuKα 조사를 사용하여 X선회절(XRD, D8 Advance)로 조사했다. 변태 온도는 10 K/min의 속도로 냉각 및 가열 하면서 시차주사열량(DSC, TA 기기 Q20)로 측정했다. 초탄성 특성 시험은 1.67 × 10^{-4}/s의 변형률로 다양한 온도에서 인장 시험을 통해 수행하였다. 인장시험을 위한 시편의 크기는 폭 3 mm, 길이 50 mm, 두께 0.7 mm로 하였다. 하중 축은 압연 방향과 평행했다. 게이지 길이는 30 mm였다. 석출물의 미세구조는 300 kV에서 작동하는 투과전자현미경(TEM, TF30ST)으로 관찰하였다.

[0048] <용체화처리한 시편의 미세 구조>

[0049] 도 1(a) 및 (b)는 각각 1123 K 및 1373 K에서 용체화처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금 시편의 후방산란전자(BSE) 이미지다. A로 표시된 매트릭스 외에 B(백색 영역) 및 C(검정색 영역)로 표시된 입자가 관찰된다. 표 1은 에너지분산X선분광법(EDS) 분석에서 구한 각 상의 화학적 조성을 보여준다. 각 용체화처리 온도에서 상 B의 Ti 및 (Ni+Cu) 함량은 각 각 32 내지 32.4 at% 및 67.6 내지 68.0 at%임을 알 수 있다. 따라서 B 상은 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상임을 알 수 있다. $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 Cu 함량은 Ni 함량보다 약 1.3배 높다는 점에 유의할 가치가 있다. 각 용체화처리 온도에서 상 C의 Ti 및 (Ni+Cu) 함량은 각각 60.9 내지 65.2 at% 및 34.8 내지 39.1 at%임을 알 수 있다. 따라서 C 상은 $Ti_2(Ni,Cu)$ 상임을 알 수 있다. Ti-Ni 평형 다이어그램에 따르면, Ti-풍부 Ti-Ni 합금에서 Ti_2Ni 상이 관찰된다. 본 발명에 사용된 합금은 Ti-풍부가 아니라 (Ni+Cu)-풍부이지만, 도 1(a) 및 (b)에 보이는 바와 같이 $Ti_2(Ni,Cu)$ 입자가 관찰된다. 산소는 Ti_4Ni_2Ox 산화물을 형성하여 Ti_2Ni 상을 안정화시키는 것으로 보고되고 있다. 도 1(a) 및 (b)에 보이는 $Ti_2(Ni,Cu)$ 입자의 출현은 용융 중에 포함된 산소에 기인하는 것으로 보인다.

[0050] 도 1에서 측정한 B 상과 C 상의 면적분율을 표 1에 나타내었다. 용체화처리 온도가 1123 K에서 1373 K로 증가함에 따라 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 면적분율은 11.6 %에서 0.2 %로 감소하는 반면, $Ti_2(Ni,Cu)$ 상의 면적분율은 거의 일정하게 유지된다. 용체화처리 온도가 증가함에 따라 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 면적 분율이 감소하는 것은 Ti-Ni-Cu 합금에서 (Ni+Cu) 고용도의 증가와 관련이 있다. $Ti_2(Ni,Cu)$ 상의 거의 일정한 면적분율은 Ti-Ni에서 Ti 고용도가 온도에 거의 의존하지 않는다는 사실과 밀접한 관련이 있다. 표 1에서 용체화처리 온도가 1123 K에서 1373 K로 증가함에 따라 매트릭스의 Ti 함량은 48.5에서 47.8 at%로 감소하는 반면, 매트릭스의 Cu 함량은 11.4에서 12.4 at%로 증가하였다. 이것은 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 용해 때문이다. $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 용해는 매트릭스의 Ni 함량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌으며, 이는 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 Cu 함량이 Ni 함량보다 훨씬 높기 때문일 수 있다.

표 1

[0051]

용체화처리 온도(K)	상	화학 조성(at%)			면적 분율(%)
		Ti	Ni	Cu	
1123	A	48.5	40.1	11.4	-
	B	32.0	29.4	38.6	11.6
	C	60.9	28.8	10.3	1.2
1373	A	47.8	39.8	12.4	-
	B	32.4	30.9	36.7	0.2
	C	65.2	28.7	6.1	1.1

[0053] <시효처리한 표본의 변태 거동>

[0054] 도 2 (a)는 1373 K에서 용체화처리 후, 723 K에서 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금의 시효처리 시간에 따른 마이크로 비커스 경도의 변화를 보여준다. 비교를 위해 1123 K에서 용체화처리한 시편과 1373 K에서 용체화처리한 시편의 경도도 도 2 (a)에 나타냈다. 1123 K에서 용체화처리한 시편과 1373 K에서 용체화처리한 시편의 경도는 각각 Hv 232와 Hv 316으로 용체화처리 온도가 상승함에 따라 경도가 증가함을 알 수 있다. 표 1에서 볼 수 있듯

이 용체화처리 온도가 1123 K에서 1373 K로 증가함에 따라 매트릭스의 Cu 함량은 11.4 at%에서 12.4 at%로 증가하였다. Ti-Ni-Cu 합금의 항복 응력은 고용 경화로 인해 Cu 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 용체화처리 온도의 상승에 따른 경도의 증가는 고용 강화 효과에 기인한다. 도 2 (a)에서 경도는, 0에서 2.5 시간까지 시효처리 시간이 증가함에 따라 증가하다가 감소함을 알 수 있다. 최대 경도 Hv 378은 시효처리 시간이 2.5 시간일 때 얻어진다.

[0055] 도 2 (b)는 1373 K에서 용체화처리 후, 723 K에서 시효처리한 Ti-39Ni-12Cu 합금의 시효처리 시간에 따른 마이크로 비커스 경도의 변화를 보여준다. 비교를 위해 1123 K에서 용체화처리한 시편과 1373 K에서 용체화처리한 시편의 경도도 도 2 (b)에 나타냈다. 1123 K에서 용체화처리한 시편과 1373 K에서 용체화처리한 시편의 경도는 각각 Hv 178과 Hv 197이다. 도 2 (b)에서 경도는 0에서 60 시간까지 시효처리 시간이 증가함에 따라 증가하다가 감소함을 알 수 있다. 최대 경도 Hv 274는 시효처리 시간이 60 시간일 때 얻어지고, 시효처리 시간이 80 시간일 때 경도는 Hv 201이다.

[0056] 시효처리 시간에 따른 시효처리 시편의 변태 온도 변화를 조사하기 위해 시차주사열량(DSC) 측정을 수행했다. 도 3은 1373 K로 용체화처리 및 723 K로 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금 시편의 시차주사열량(DSC) 곡선을 보여준다. 시효처리 시간은 각 곡선의 왼쪽에 표시된다. 1373 K로 용체화처리한 시편은 173 K 내지 373 K의 온도 범위 내에서 냉각 및 가열 시, 마르텐사이트 변태에 해당하는 피크가 관찰되지 않는다. 그러나 시효처리 시편의 냉각 및 가열 곡선에서 각각 하나의 명확한 피크가 관찰된다. 도 3의 시차주사열량(DSC) 곡선에서 관찰된 피크를 설명하기 위해 723 K로 2.5 시간 및 3.5 시간 동안 시효처리한 시편에 대해 XRD 실험을 수행하였다. 도 4 (a)와 (b)는 각각 308 K에서 얻은, 723 K로 2.5 시간 및 3.5 시간 동안 시효처리한 시편의 XRD 패턴이다. 도 4(c)와 (d)는 223 K에서 얻은, 723 K로 2.5 시간 및 3.5 시간 동안 시효처리한 시편의 의 XRD 패턴이다. B2 모상의 $(110)_c$ 피크가 도 4(a) 및 (b)에서 관찰된다. 도 4(a) 및 (b)로부터 723 K로 2.5 시간 및 3.5 시간 동안 시효처리한 시편의 B2 상의 격자 정수 a, c는 각각 3.029 nm, 3.025 nm로 측정되었다. 도 4(c)와 (d)에서 B19 마르텐사이트(사방정계)의 $(020)_o$, $(111)_o$ 및 $(012)_o$ 피크가 관찰된다. 723 K로 2.5 시간 및 3.5 시간 동안 시효처리한 시편의 B19 마르텐사이트의 격자 정수 a_o, b_o, c_o는 각각 2.876 nm, 4.237 nm, 4.559 nm 및 2.869 nm, 4.243 nm, 4.558 nm로 측정되었다. 따라서 도 3의 시차주사열량(DSC) 피크는 B2 → B19 마르텐사이트 변태에 의한 것으로 보인다. 도 3에 도시된 바와 같이 Ms 및 Af는 각각 B2 → B19 변태 시작 온도 및 B19 → B2 변태 종료 온도를 나타낸다.

[0057] 도 3에서 볼 수 있듯이 1373 K에서 용체화처리한 시편에서는 어떤 시차주사열량(DSC) 피크도 관찰되지 않는다. 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 및 Ti-41Ni-10Cu 합금의 Ms는 각각 310 K 및 234.8 K인 것으로 보고되고 있다. 이는 Ti-Ni-Cu 합금의 Ms가 75.2 K/at%(Ni+Cu)의 비율로 (Ni+Cu) 함량이 증가함에 따라 감소함을 나타낸다. 1123 K에서 1시간 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu와 Ti-30Ni-20Cu의 Ms는 각각 313 K와 329 K인 것으로 보고되고 있다. 이는 Ti-Ni-Cu 합금의 Ms가 Cu 함량이 증가함에 따라 약간 변한다는 것을 나타낸다. 즉, (Ni+Cu) 함량이 50 at%를 유지하는 경우 1.6 K/at% Cu 비율로 증가한다. 표 1에서 보는 바와 같이 1373 K로 용체화처리한 시편의 매트릭스 내 (Ni+Cu) 함량은 52.2 at%이다. Ti-37.5Ni-12.5Cu 합금의 Ms가 322 K이므로, 75.2 K/at%(Ni+Cu)의 감소율을 갖는 Ms를 고려하면, 1373 K로 용체화처리한 시편의 매트릭스의 Ms는 약 156 K일 것으로 예상된다. 1373 K로 용체화처리한 시편에 시차주사열량(DSC) 피크가 없는 이유는 매트릭스의 높은 (Ni+Cu) 함량 때문이다.

[0058] 도 3에 보이는 Ms의 변화를 나타내는 파란색 점선에서 Ms는 1.5 시간에서 2 시간으로 시효처리 시간이 증가함에 따라 증가하다가 2 시간에서 2.5 시간으로 시효처리 시간이 증가함에 따라 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 그리고 다시 시효처리 시간이 증가함에 따라 다시 증가한다. B2 ↔B19 마르텐사이트 변태와 관련된 변태 히스테리시스(ΔT)를 Af - Ms로 정의하면, 시효처리한 시편의 ΔT는 약 8 K인 것으로 밝혀졌으며, 이는 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 및 Ti-37.5Ni-12.5Cu 합금의 ΔT(~11 K)보다 작다.

[0060] <723 K로 2.5 시간 시효처리한 시편의 미세구조>

[0061] 도 5(a)와 (b)는 각각 723 K에서 2.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금 시편의 명시야 전자현미경(TEM) 이미지와 해당 전자회절패턴을 보여준다. 도 5의 결정띠축은 $[010]_c$이다. 도 5(a)에서, 서로 수직인 두 평면, 즉 $(001)_c$ 및 $(100)_c$에 P1 및 P2로 표시된 얇은 판형 석출물이 놓여 있는 것이 관찰된다. 도 5(b)에서, B2 매트릭스의 회절반점 외에 $<001>^*_c$ 및 $<100>^*_c$를 따라 줄무늬도 관찰되는데, 이는 이러한 박판형 석출물에서 비롯된 것

으로 생각된다. $Ti(Ni,Cu)_2$ 상은 체심정방정계구조(bct)를 가지며 Ti-Ni-Cu 합금에서 $[100]_p//<100>_c$ 및 $(001)_p//\{001\}_c$의 배향 관계로 $\{100\}_c$에 석출되는 것으로 알려져 있고, $<001>^*_c$ 및 $<100>^*_c$를 따라 줄무늬를 만든다. $[010]_c$ 영역 축을 갖는 도 5(b)의 패턴에서 $<001>^*_c$ 및 $<100>^*_c$를 따른 줄무늬가 얇은 판상 석출물로부터 나오므로 P1 및 P2는 $Ti(Ni,Cu)_2$로 여겨진다. 그러나 비록 이러한 얇은 판형 석출물의 조성은 도 8에 보이듯이 (Ni, Cu)-풍부 상이기는 하지만, 도 1에서 관찰된 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상과 다름에 유의해야 합니다. 따라서 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 결정 구조가 $C11_b$이기 때문에 얇은 판형 석출물은 여기에서 $C11_b$형 석출물로 취급된다. 도 6은 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후 723 K에서 2.5 시간 시효처리한 시편에 대한 고분해능전자현미경(HRTEM)에 의한 상세 관찰 결과를 보여준다. 도 6(a)에 보이는 고분해능전자현미경(HRTEM) 이미지에서 $(001)_c$에 형성된 석출물 P1이 관찰된다. 사각형으로 강조 표시된 영역의 확대 이미지는 도 6(b)에 보인다. 도 6(a)의 정사각형에 해당하는 영역에서 얻은 고속푸리에변환(FFT) 회절 패턴은 도 6(c)에 보인다. B2에 해당하는 반점 외에 $C11_b$형 침전에 해당하는, $<001>^*_c$를 따른 줄무늬(백색 화살표로 표시)가 관찰된다.

[0062] $C11_b$형 석출물과, $(001)_c$와 평행한 매트릭스 사이의 계면은 도 6(b)에 보이는 바와 같이 점선으로 표시되어 있다. 도 6(b)에서 매트릭스와 $C11_b$형 석출물의 계면에서 부정합 전위가 관찰되지 않기 때문에 계면이 완전히 코히어런트인 것으로 볼 수 있다. 도 6(b)에서 B2 매트릭스의 $(100)_c$ 면간 간격 a_c와 $C11_b$형 석출물의 $(100)_p$의 면간 간격 a_p는 각각 0.306 nm와 0.304 nm로 측정되었다. 경계면에서 $[100]^*_c$에 따른 부적합 변형, 즉 $(a_p - a_c)/a_c$는 -0.65 %로 계산된다. 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후, 723 K에서 2.5 시간 시효처리한 시편의 서로 다른 영역에서 촬영한 여러 고분해능전자현미경(HRTEM) 이미지에서 $C11_b$ 유형 석출물의 평균 폭, 길이 및 석출물 사이의 평균자유행정은 각각 1.5 nm, 22.5 nm 및 10.5 nm로 측정되었다.

[0063] 도 6(d)는 도 6(c)에서 흰색 원으로 표시된 B2 반점과 줄무늬의 역 고속푸리에변환(inverse FFT) 이미지를 보여준다. 역 고속푸리에변환(inverse FFT) 이미지에서 석출물과 매트릭스 사이의 인터페이스는 $(001)_c$이고 흰색 점선으로 강조 표시된다. 도 6(e)는 도 6(d)의 개략도를 나타낸다. 도 6(d) 및 (e)에서 보이는 바와 같이, B2 매트릭스의 (10) 평면은 도의 빨간색 점선과 같이 석출물을 통과할 때 1.5° 기울어진다. 입방구조인 B2 매트릭스에서, $(100)_c$와 (10)$_c$ 사이의 각도는 45° 이다. 한편, $C11_b$형 석출물의 $(100)_p$와 (10)$_p$ 사이의 각도는 46.5° 로 $C11_b$형 석출물의 정방정계성에 기인한다. 정방정계성 c/a는 tanΘ로 정의된다. Θ가 46.5° 이므로 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후 723 K에서 2.5 시간 시효처리한 시편에서 $C11_b$형 석출물의 c/a는 1.05로 계산된다.

[0064] 도 7(a)는 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후 723 K에서 3.5 시간 시효처리한 시편의 고분해능전자현미경(HRTEM) 이미지를 보여준다. $(001)_c$에 형성된 석출물(P1)은 사각형으로 강조 표시되어 있으며, 도 7(b)는 사각형으로 표시된 영역을 확대한 이미지이다. 도 6(b)와 유사하게 매트릭스와 석출물 사이의 계면에서 미스피트 디스로케이션이 관찰되지 않는다. 따라서 도 7(b)의 매트릭스-침전 계면은 완전히 코히어런트이다. B2 매트릭스의 $(100)_c$와 $C11_b$형 석출물에서 $(100)_p$의 면간 간격은 각각 0.306 nm와 0.304 nm로 측정되어, 미스피트 스트레인 $[100]^*_c$는 -0.65 %이며, 6(b)에 보이는 바와 같다. 서로 다른 영역에서 촬영한 여러 고분해능전자현미경(HRTEM) 이미지에서 $C11_b$형 석출물의 평균 폭, 길이 및 석출물 사이의 평균자유행정은 각각 1.9 nm, 25 nm 및 11.5 nm로 측정되었으며, 이들은 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후 723 K에서 2.5 시간 시효처리한 표본보다 큰 값들이다. 도 4의 시효처리한 시편의 XRD 패턴에서 $C11_b$형 석출물에 해당하는 회절피크는 관찰되지 않는데, 이는 석출물의 크기가 너무 작아서 명확한 회절피크를 생성하지 못하기 때문이다.

[0065] 도 8은 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후, 723 K에서 2.5 시간 시효처리한 시편의 고각환형암시야 주사투과전자현미경(HAADF-STEM) 이미지를 보여준다. 에너지분산X선분광법(EDS) 분석은 포인트 1-6으로 표시된 곳에서 수행되었다.

[0066] 표 2는 에너지분산X선분광법(EDS) 분석에서 얻은 결과를 보여준다. $C11_b$형 석출물에 해당하는 밝은 영역(1-3)에서 얻은 결과는 Ti, Ni 및 Cu의 평균 조성이 47.4 at%, 40.2 at% 및 12.4 at%임을 보여준다. 도 8의 $C11_b$형 석출물의 크기는 도 5(a) 및 6(a)에서 관찰된 것과 거의 일치한다. 매트릭스에 해당하는 어두운 영역(4-6)에서 얻은 결과는 Ti, Ni 및 Cu의 평균 조성이 47.9 at%, 40.6 at% 및 11.5 at%임을 보여준다. 석출물에 해당하는 밝은 부분의 (Ni+Cu) 농도는 52.6 at%이고 매트릭스에 해당하는 어두운 부분의 농도가 52.1 at%이므로 석출물 내 (Ni+Cu) 농도가 매트릭스의 (Ni+Cu) 농도보다 높다. 1373K에서 용체화처리한 시편에 형성된 $Ti(Ni,Cu)_2$ 석출물(67.6%)의 (Ni+Cu) 농도보다 시효처리한 시편에 형성된 석출물(52.6 at%)의 (Ni+Cu) 농도가 훨씬 낮다는 점에 유의해야 한다. 이는 도 5-7에서 관찰된 $C11_b$형 석출물의 화학적 조성이 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상과 다르다는 것을 강력하게 시사한다. 사실은 Ti49(Ni1-xCux)51(x=0.06, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 합금 벌크에서 $Ti(Ni,Cu)_2$ 석출물의 정방정계성은 합금 조성에 따라 2.54-2.57 범위에 있는데, 이는 본 발명의 도 6에서 관찰된 석출물(1.05)에 비해 매우 크다. 석출물에 대한 에너지분산X선분광법(EDS) 분석에 대한 매트릭스의 개재는 배제되지 않는다.

표 2

[0067]

포인트	화학 조성(at%)		
	Ti	Ni	Cu
1	47.2	40.1	12.7
2	47.5	40.0	12.6
3	47.4	40.6	12.0
1-3 평균	47.4	40.2	12.4
4	47.7	39.8	12.5
5	47.7	41.6	10.7
6	48.3	40.3	11.4
4-6 평균	47.9	40.6	11.5

[0069] <용체화처리 및 시효처리한 시편의 초탄성 효과>

[0070] 1373 K로 용체화처리한 시편 및 1373 K로 용체화처리한 후, 723 K로 정해진 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 및 Ti-39Ni-12Cu합금의 초탄성 특성을 조사하기 위해 인장시험을 수행하여 얻어진 응력-변형률 곡선을 도 9 (a), (b)에 나타내었다. Ti-40Ni-12Cu 합금의 경우, 도 3에 보이는 바와 같이, 1373 K로 용체화처리한 시편의 Af가 알려져 있지 않아, 본 발명에서는 인장시험기의 최저 시험온도인 193 K에서 인장시험을 하였으며, 1373 K로 용체화처리한 후 723 K로 2.5 시간 시효처리한 시편에 대한 인장시험은 Af + 25.1 K에서 수행하였다. Ti-39Ni-12Cu 합금의 경우, 1373 K로 용체화처리한 시편의 인장시험은 351 K에서 수행하였으며, 1373 K로 용체화처리한 후 723 K로 60 시간 시효처리한 시편에 대한 인장시험은 346 K에서 수행하였다.

[0071] 스트레스 유발 B2-B19 변태에 해당하는 스트레스 안정기는 1373 K로 용체화처리한 시편 및 1373 K로 용체화처리한 후, 723 K로 정해진 시간 시효처리한 시편 모두에서 관찰된다. 하중을 가할 때 발생한 변형은 두 시편 모두에서 하중을 제거할 때 회복된다.

[0072] Ti-40Ni-12Cu 합금의 경우, 1373 K로 1 시간 용체화처리한 시편 및 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후 723 K로 2.5 시간 시효처리한 시편의 $\varepsilon se / \varepsilon T \times 100$ %로 정의되는 초탄성 회복율은 각각 93.7 % 및 98.3 %로 측정되었고, 0.2% 오프셋 응력에서 측정된 응력 유발 B2-B19 변태에 대한 임계 응력은 각각 140 MPa 및 445 MPa인 것으로 밝혀졌다.

[0073] Ti-39Ni-12Cu 합금의 경우, 1373 K로 1 시간 용체화처리한 시편 및 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후 723 K로 60.0 시간 시효처리한 시편의 초탄성 회복율은 각각 94.3 % 및 97.0 %로 측정되었고, 0.2% 오프셋 응력에서 측정된 응력 유발 B2-B19 변태에 대한 임계 응력은 각각 170 MPa 및 330 MPa인 것으로 밝혀졌다.

[0074] 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후 723 K로 2.5 시간 시효처리한 시편의, 변형에 대한 더 큰 초탄성 회복율과 높은 임계 응력은 $C11_b$ 형 석출물로 인한 석출경화에서 비롯된 것으로 생각된다. Ti-40Ni-12Cu 합금의 경우, 도 5 및 6에서 보이는 바와 같이, 폭 1.5 nm 및 길이 22.5 nm의 매우 미세한 코히어런트 $C11_b$ 형 석출물이 평균자유행정 10.5 nm로 균일하게 분포되어 있다. $\Delta\sigma$는 1.5% 변형률에서 하중을 가할 때(오스테나이트 → 마르텐사이트)

및 하중을 제거할 때(마르텐사이트 → 오스테나이트) 사이의 응력의 차이로 정의되는 응력 히스테리시스를 나타낸다. 1373 K로 1 시간 용체화처리한 시편 및 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후 723 K로 2.5 시간 시효처리한 시편의 Δσ는 각각 62 MPa 및 36 MPa로 측정되었다. 응력 히스테리시스는 하중을 가하거나 및 하중을 제거하는 동안의 상변태 중, 오스테나이트와 마르텐사이트 사이 계면의 비가역 마찰 에너지와 관련이 있다. 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후 723 K로 2.5 시간 시효처리한 시편의 작은 Δσ는 석출경화로 인한 슬립에 대한 높은 임계 응력 때문일 수 있고, 이에 따라 마르텐사이트 변태 중에 소성 변형이 억제될 수 있다.

[0076] <시효처리한 시편의 변형 히스테리시스>

[0077] 앞에서 언급한 바와 같이, 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 시편의 B2-B19 변형과 관련된 변형 히스테리시스(ΔT)는 본 발명에서 약 8K이며, 이는 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 및 Ti-37.5Ni-12.5Cu 합금 의 ΔT(~11K)보다 작다. 일반적으로 ΔT는 Ti-Ni계 합금에서 마르텐사이트 변태 모드에 의존하는 것으로 알려져 있다. Ti-Ni 합금에서 B2-R 변형의 ΔT는 작은 반면(~ 2K), B2-B19' 변형의 ΔT는 크다(~ 50K). ΔT의 변형 모드 의존성은 마르텐사이트 변형과 관련된 격자 변형이 변형 모드에 의존한다는 사실에서 비롯될 수 있다. B2-R 변환의 격자 변형은 B2-B19 변환의 격자변형보다 훨씬 작으며 B2-B19의 격자 변형은 B2-R과 B2-B19' 격자변형 사이에 있다. B2-B19 변환과 관련된 최대 격자 변형은 $(\eta_3-1)\times 100$ %로 알려져 있으며, 여기서 $\eta_3=c_o(\sqrt{2}a_c)$이다. 도 4에서 얻은 격자 상수를 사용면, 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후, 723 K로 2.5 시간 및 3.5 시간 시효처리한 시편의 B2 → B19 마르텐사이트 변태의 최대 격자 변형은 각각 6.4 % 및 6.5 %이다. 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 및 Ti-37.5Ni-12Cu 합금에서 B2 → B19 마르텐사이트 변태의 격자 변형은 각각 5.3 % 및 5.2 %이다. 시효처리한 시편의 격자 변형이 용체화처리한 Ti-40Ni-10Cu 및 Ti-37.5Ni-12Cu 합금보다 크지만 시효처리 시편의 변형 히스테리시스는 더 작다. 이는 마르텐사이트 변태 시, 변태 히스테리시스에 기인하는 비가역적 에너지 소산을 억제하는 $C11_b$형 석출물에 의한 석출경화로 슬립 변형 임계응력이 개선되었기 때문이다. 도 9 (a)에서 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후, 723 K로 2.5 시간 시효처리한의 작은 응력 히스테리시스(Δσ)도 석출경화에 기인한다.

[0079] <시효처리한 시편의 변태 온도>

[0080] Ti-40Ni-12Cu 합금에 대하여 살펴보면, 도 3에서 보이듯이 변태 온도는 시효처리 시간에 의존한다. 세 가지 다른 측면이 시효처리한 시편의 변형 온도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 첫 번째 측면은 조성 효과이다. 1373K에서 1 시간 용체화처리하면 도 1과 같이 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상이 매트릭스에 용해된다. $Ti(Ni,Cu)_2$ 상이 용해되면 매트릭스가 Ni로 과포화되어 그 결과 1373 K로 1 시간 용체화처리한 시편에서 보이는 바와 같이 변태 온도가 크게 감소한다. 723 K에서 Ni로 과포화된 매트릭스를 시효처리하면 도 5, 6, 8에 보이는 바와 같이 (Ni,Cu)-풍부 $C11_b$형 상이 석출된다. (Ni,Cu)-풍부 $C11_b$형 상의 메트릭스의 Ti 함량을 증가시키고, 이로 인해 변형 온도가 증가된다. 두 번째 측면은, Ni-풍부 Ti-Ni 합금에서 Ti_3Ni_4 석출물과 같이, 변태 온도를 낮추는 코히어런트 $C11_b$ 유형 석출물 주변의 변형장(strain field) 효과이다. 세 번째 측면은 석출물 사이의 평균자유행정 효과이다. 석출물 사이의 평균자유행정이 B19 마르텐사이트의 핵 생성을 위한 임계 크기(~16 nm)보다 작으면 마르텐사이트 변태가 억제된다. 석출물 사이의 평균자유행정이 작아서 Ms가 감소할 때 마르텐사이트 핵 생성을 활성화하기 위해 추가 과냉각이 필요하다.

[0081] 도 3의 영역 I에서 시효처리 시간이 1.5 시간에서 2 시간으로 연장됨에 따라 Ms는 274 K에서 285 K로 증가한다. 석출 초기에 해당하는 이 영역에서는 도 2와 같이 경도의 급격한 증가를 고려할 때 $C11_b$형 석출물의 체적분율이 급격히 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 이 단계에서는 조성 효과가 강할 것이지만 석출물의 크기가 작고 그들 사이의 평균자유행정이 마르텐사이트 변태를 억제하기에는 너무 넓기 때문에 변형장 및 평균자유행정 효과는 상대적으로 작다. 영역 II에서 시효처리 시간이 2.25 시간에서 2.5 시간으로 길어지면 Ms는 285 K에서 284 K로 약간 바뀐다. 도 2에 보이는 바와 같이, 이 영역에서 경도가 지속적으로 증가함을 고려할 때 석출물의 부피분율이 지속적으로 증가하는 것으로 판단되어 조성효과는 여전히 유효하다. 도 5로부터, 석출물 사이의 평균자유행정은 약 10.5 nm로 측정되고, 이는 마르텐사이트 핵 생성에 필요한 임계 크기보다 좁기 때문에 마르텐사이트 변태가 억제된다. 또한 석출물 주변의 변형장은 마르텐사이트 변태도 억제하였다. 영역 II에서 Ms의 약간의 변화는, Ms를 높이는 조성 효과와 Ms를 낮추는 변형장 및 평균자유행정 효과 사이의 균형이 달성되었음을 시사한다.

[0082] 영역 III에서 시효처리 시간이 3 시간에서 3.5 시간으로 증가함에 따라 Ms는 286 K에서 293 K로 증가한다. 이 영역에서는, 2.5 시간의 시효처리 시간에서 최대치에 도달한 후 경도가 점진적으로 감소하는 것을 고려하면, 석출물의 부피분율은 증가하지 않는 것으로 판단되어 기지의 Ti 함량이 일정하게 유지되는 것으로 판단된다. 2.5 시간과 3.5 시간의 시효처리 시간으로 형성된 $C11_b$형 석출물과 매트릭스 사이의 계면에서 $[100]_c$에 따른 부적합 변형률은 동일하며(-0.65 %), 변형장 효과는 동일한 것으로 생각된다. 석출물 사이의 평균자유행정은 시효처리 시간이 2.5 시간에서 3.5시 간으로 증가됨에 따라 10.5 nm에서 11.5 nm로 증가하며, 이는 B19 마르텐사이트를 핵 생성하는 데 더 적은 과냉각이 필요함을 시사한다. 따라서 Ms의 증가는 석출물의 평균자유행정의 증가에 기인한다.

[0084] <준안정 $C11_b$형 석출물>

[0085] 873 K에서 10시간 시효처리한 Ti-40.5Ni-10Cu 합금에 형성된 $Ti(Ni,Cu)_2$ 석출물의 정방정계성(c/a)은 약 2.55로 알려져 있고, (Ni+Cu)-풍부 Ti-Ni-Cu 합금에서 형성된 $Ti(Ni_{1-Y}Cu_Y)_2$(Y=0.22, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75)의 c/a는 약 2.54-2.57로 알려져 있다. 본 발명에서, 1373 K로 1 시간 용체화처리한 후, 723 K로 2.5 시간 시효처리한 Ti-40Ni-12Cu 합금에 형성된 $C11_b$형 석출물의 c/a는 도 6에이는 바와 같이 1.05이다. Ti-40.5Ni-10Cu 합금에서 형성된 $Ti(Ni,Cu)_2$ 석출물의 폭과 길이는 각각 약 25 nm와 1 μm인 반면, 본 발명의 Ti-40Ni-12Cu 합금의 $C11_b$형 석출물의 폭과 길이는 각각 1.5 nm 및 22.5 nm이다. 본 발명에서는 종래 발명에 비해 시효처리 온도가 낮고 시효처리 시간이 짧다. Ti-40.5Ni-10Cu에서 석출물의 크기가 더 큰 이유는 더 높은 시효 온도와 더 긴 시효 시간 때문인 것으로 생각된다.

[0086] 석출물을 성장시키기 위해 Ti-40Ni-12Cu 합금 시편을 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후, 873 K에서 45시간 동안 시효처리했다. 도 10은 상기 시편의 X선 회절(XRD) 패턴을 보여준다. 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후, 723 K에서 2.5 시간 동안 시효처리한 시편에서는 석출물에 해당하는 X선 회절(XRD) 피크가 검출되지 않는 반면, 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후, 873 K에서 45시간 동안 시효처리한 시편에서는 B2 및 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상에 해당하는 피크가 관찰되고, 이는 종래의 발명에서 보고된 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 X선 회절(XRD) 피크와 일치한다. 도 10의 X선 회절(XRD) 피크에서 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상의 격자 상수는 a_p = 0.3130 nm, c_p = 0.7991 nm임을 알 수 있으므로 1373 K에서 1 시간 용체화처리한 후, 873 K에서 45시간 동안 시효처리한 시편의 c/a = 2.55가 되어 종래 결과에 가깝다.

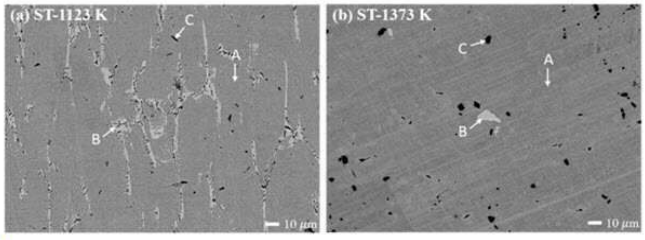
[0087] 따라서 본 발명에서 관찰된 $C11_b$형 석출물은 안정한 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상에 선행하는 준안정 변이 석출물로 간주된다. 안정한 $Ti(Ni,Cu)_2$ 상은 매트릭스와 코히어런트하지 않은 계면을 가지므로 초탄성 효과 향상에 도움이 되지 않는다. 준안정 $C11_b$형 석출물은 매트릭스와 코히어런트 계면을 가지므로 거의 완전한 초탄성 효과를 얻는 데 유리하다.

부호의 설명

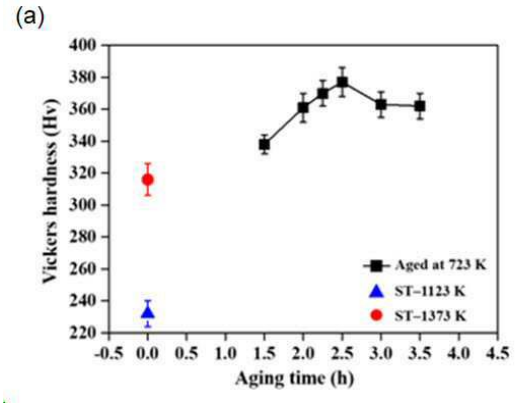
[0088] (부호 설명 없음)

도면

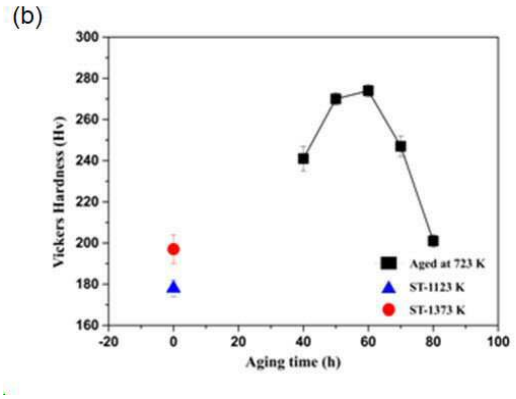
도면1



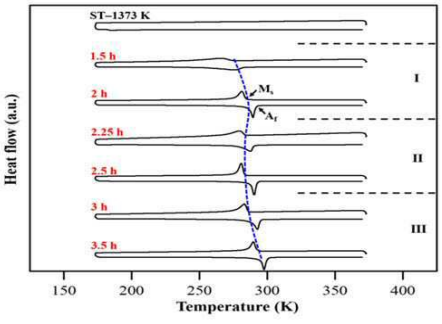
도면2a



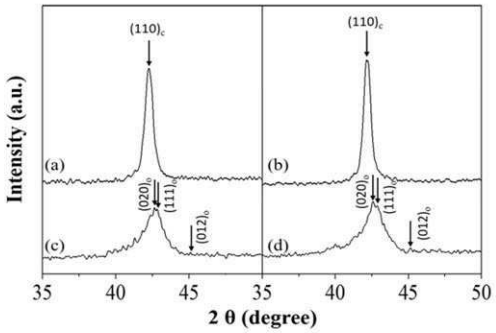
도면2b



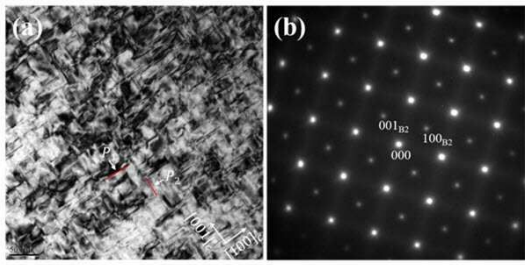
도면3



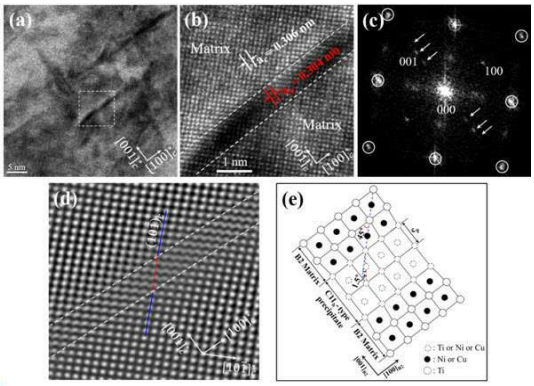
도면4



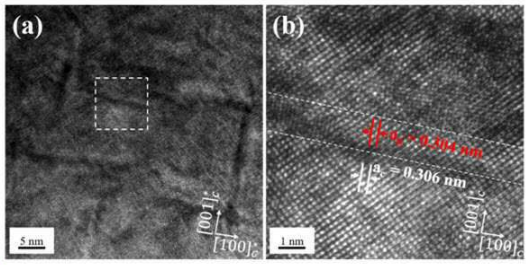
도면5



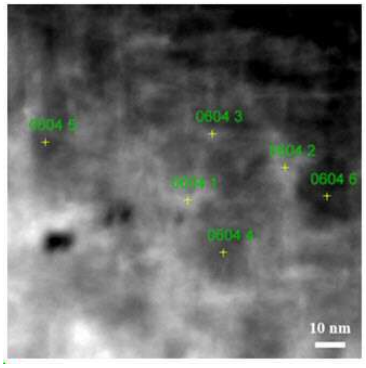
도면6



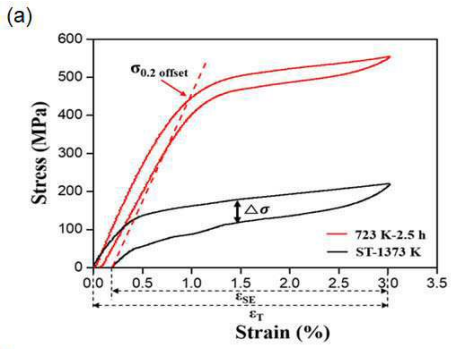
도면7



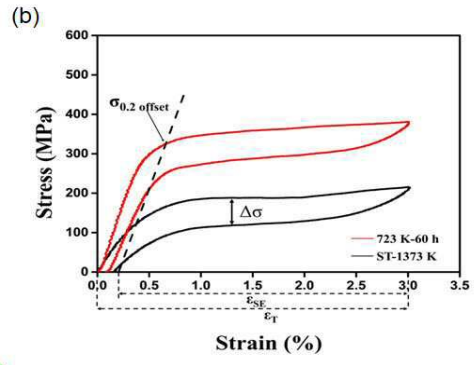
도면8



도면9a



도면9b



도면10

