(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월22일
(11) 등록번호 10-1614409
(24) 등록일자 2016년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 19/03 (2006.01) *C22F 1/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0146170
(22) 출원일자 2014년10월27일
심사청구일자 2014년10월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP58157934 A*
US20040187980 A1*
WO2007108180 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
염종택
경남 김해시 번화1로 168, 1002동 1202호 (삼문동, 젤미마을10단지한림리츠빌)
김성웅
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7 재료연구소 아파트 308호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인가산

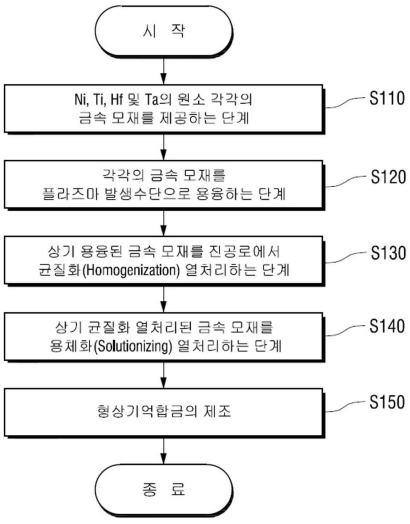
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 김수성

(54) 발명의 명칭 **형상기억합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 46 ~ 50 at%의 Ni; 및 Ti, Hf 및 Ta을 포함하며, 상기 Ti, Hf 및 Ta의 총 함량이 50 ~ 54 at%인 형상기억합금에 관한 것으로, Ti-Ni-Hf 계 합금에 Ta를 포함함으로써, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물의 생성을 방지하여, Ti-Ni-Hf 계 합금에서 발생될 수 있는 형상파괴의 문제점을 해결할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

홍재근

경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 유니온빌리지 아파트 114동 502호

박찬희

경상남도 창원시 성산구 가음정로23번길 10-21 한림풀에버 103동 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415131243
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	액츄에어터용 Ti-Ni계 경사기능 고온형상기억합금 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원부설재료연구소
연구기간	2013.12.01 ~ 2014.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금에 있어서,

상기 Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금은

46 ~ 50 at%의 Ni;

42 ~ 47의 at% Ti 및 Hf; 및3 ~ 12 at%의 Ta를 포함하는 Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금.

청구항 2

삭제

청구항 3

Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금의 제조방법에 있어서,

상기 Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금의 제조방법은,

Ni, Ti, Hf 및 Ta의 원소 각각의 금속 모재를 제공하는 단계;

상기 각각의 금속 모재를 플라즈마 발생수단으로 용융하는 단계;

상기 용융된 금속모재를 진공로에서 균질화(Homogenization) 열처리하는 단계; 및

상기 균질화 열처리된 금속모재를 용체화(Solutionizing) 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금은,

46 ~ 50 at%의 Ni; 42 ~ 47 at%의 Ti 및 Hf; 및 3 ~ 12 at%의 Ta를 포함하는 Ti-Ni-Hf 계 형상기억 합금의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 균질화(Homogenization) 열처리 온도는 800 내지 1000℃인 Ti-Ni-Hf 계 형상기억합금의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 용체화(Solutionizing) 열처리 온도는 800 내지 900℃인 Ti-Ni-Hf 계 형상기억합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 형상기억합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 형상파괴를 방지할 수 있는 고온용 형상기억합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 형상기억합금은 크게 Ti-Ni계 합금, Cu계 합금, Fe계 합금으로 분류되며, 이 중 등원자비 Ti-Ni계 합금이 가장 널리 사용되고 있다.

[0003] 상기 등원자비 조성의 Ti-Ni계 형상기억합금의 형상기억 효과는 B2(Cubic)-B19'(Monoclinic) 열탄성형 마르텐사이트변태에 의하여 발생하고, 이 변태에 수반되는 격자변형이 형상기억효과의 출현에 중요한 역할을 하는 것으

로 알려져 있다.

[0004] 한편, 상기 Ti-Ni계 형상기억합금은 B2-B19' 변태 이외에도 가공 열처리 및 시효열처리에 의해 B19' 마르텐사이트가 생성되기 전에 B2-R(Rhombohedral) 변태가 발생하고, 이 변태에 의해서도 형상기억효과가 발생하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 이러한 Ti-Ni 합금의 상온에서 사용되는 형상기억합금으로, 고온에서 사용될 수 있는 형상기억합금으로, Ni 일부를 Pt, Pd, Au 중 적어도 어느 하나로 치환한 Ti-Ni-X(단, X는 Pt, Pd, Au)계 합금을 개발하여 사용하고 있다.

[0006] 하지만, Pt, Pd, Au의 경우 고가이기 때문에, 이보다 저가인 Hf를 사용하는 Ti-Ni-Hf 계 합금을 개발하고 있다.

[0007] 다만, Ti-Ni-Hf 계 합금의 경우, 저가라는 장점은 있으나, 형상기억합금의 특성에 있어 취약한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 고온에서 사용될 수 있고는 Ti-Ni계 합금 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 46 ~ 50 at%의 Ni; 및 Ti, Hf 및 Ta을 포함하며, 상기 Ti, Hf 및 Ta의 총 함량이 50 ~ 54 at%인 형상기억합금을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 Ta의 함량은 3 ~ 12 at%인 것을 특징으로 하는 형상기억합금을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 Ni, Ti, Hf 및 Ta의 원소 각각의 금속 모재를 제공하는 단계; 상기 각각의 금속 모재를 플라즈마 발생수단으로 용융하는 단계; 상기 용융된 금속모재를 진공로에서 균질화(Homogenization) 열처리하는 단계; 및 상기 균질화 열처리된 금속모재를 용체화(Solutionizing) 열처리하는 단계를 포함하는 형상기억합금의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 균질화(Homogenization) 열처리 온도는 800 내지 1000℃인 형상기억합금의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 용체화(Solutionizing) 열처리 온도는 800 내지 900℃인 형상기억합금의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 상기한 바와 같은 본 발명에 따르면, Ti-Ni-Hf 계 합금에 Ta를 포함함으로써, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물의 생성을 방지하여, Ti-Ni-Hf 계 합금에서 발생될 수 있는 형상파괴의 문제점을 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 형상기억합금의 제조방법을 도시한 개략적인 흐름도이다.

도 2a 및 도 2b는 비교예에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 1에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

도 4a 및 도 4b는 실시예 2에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

도 5a 및 도 5b는 실시예 3에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

도 6a 및 도 6b는 실시예 4에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

도 7a 내지 도 7e는 비교예, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

도 8a는 실시예 1에 따른 형상기억합금을 도시하는 TEM 사진이고, 도 8b는 실시예 2에 따른 형상기억합금을 도시하는 TEM 사진이다.

도 9는 비교예, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 형상기억합금의 경도를 측정한 그래프이다.

도 10은 비교예, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 형상기억합금의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0018] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0019] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0020] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0021] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0022] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0024] 먼저, 본 발명에 따른 형상기억합금은 46 ~ 50 at%의 Ni를 포함하고, Ti, Hf 및 Ta을 포함하며, Ti, Hf 및 Ta의 총 함량이 50 ~ 54 at%인 형상기억합금에 관한 것이다.

[0025] 이때, 본 발명에 따른 형상기억합금은 상기 Ta의 함량은 3 ~ 12 at%에 해당한다.

[0026] 한편, 본 발명에 따른 형상기억합금은 Ni, Ti, Hf 및 Ta를 주성분으로 하며, 다만, 불가피한 불순물을 일부 포함할 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 형상기억합금은 Ti-Ni-Hf계 합금을 기본 성분으로 하고, 3 ~ 12 at%의 Ta를 첨가한 것으로, 상기 Ta의 함량에 따라, Ti 및 Hf의 함량이 달라질 수 있다.

[0028] 이하에서는, 본 발명에 따른 형상기억합금의 제조방법을 설명하기로 한다.

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 형상기억합금의 제조방법을 도시한 개략적인 흐름도이다.

[0030] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 형상기억합금의 제조방법은 Ni, Ti, Hf 및 Ta의 원소 각각의 금속 모재를 제공하는 단계를 포함한다(S110).

[0031] 다음으로, 상기 각각의 금속 모재를 플라즈마 발생수단으로 용융하는 단계를 포함한다(S120).

[0032] 플라즈마 발생수단이라 함은 열플라즈마 발생수단일 수 있으며, 상기 열플라즈마는 일반적으로 직류 또는 교류를 이용하여 양쪽 극간에 아크 방전을 시켜 내부의 기체를 플라즈마화 한 것이다.

[0033] 현재 열플라즈마 발생수단으로, 예를 들어, 일반적인 형태의 텅스텐 음극 봉과 동으로 된 허스(hearth)에 놓여진 모재 간의 직류 아크 방전을 이용하는 구조일 수 있으며, 상기 텅스텐 음극 봉을 대체하여 탄소 또는 동으로 된 중공형 음극을 이용할 수도 있다.

[0034] 현재 이와 같은 중공형 음극을 이용하여 MW 급 출력의 토치도 개발되고 있으며, 또한, 자계를 인가해서 전극상의 아크 점을 회전 이동시켜, 전극의 손실을 방지하고, 부수적으로 플라즈마를 회전시키는 형태도 개발되고 있다.

[0035] 토치의 구조에 따라 비이송식(non-transferred type)과 대상물을 양극으로 하여 토치의 음극에서 직접 아크를 집중하는 이송식(transferred type)으로 구별될 수 있다.

[0036] 상기 열플라즈마의 가장 큰 특징은, 최고 온도가 1000 ~ 20000 K에 달하고, 열용량이 크기 때문에, 대부분의 대상물을 신속하게 가열시켜 용융/증발이 가능하다.

[0037] 한편, 열플라즈마를 발생시키는 다른 주요한 방법으로 고주파(radio frequency) 유도 방전을 이용하는 방법이 있으며, 이러한 고주파 유도방법은 무전극형으로, 통상 바깥쪽에 코일을 감은 석영 관내에 방전부가 존재하고, 상기 코일에 고주파 전류를 흘리면, 같은 주기로 변화하는 유도자계와 함께 유도 전류가 방전부에 흐르게 되어, 이에 따라 저항열이 발생해서 열플라즈마 상태가 유지될 수 있다.

[0038] 즉, 본 발명에서 상기 플라즈마 발생원으로는 직류 또는 교류를 이용한 비이송식 아크와 이송식 아크, 또는 고주파를 이용할 수 있다.

[0039] 다음으로, 상기 용융된 금속모재를 진공로에서 균질화(Homogenization) 열처리하는 단계를 포함한다(S130).

[0040] 이때, 상기 균질화(Homogenization) 열처리는 800 내지 1000℃의 온도범위로 3 내지 48 시간동안 실시할 수 있다.

[0041] 상기 균질화 열처리는 본 발명에 따른 형상기억합금의 주원소인 Hf 또는 Ta의 편석을 방지하기 위한 것으로, 고농도의 Hf 또는 Ta를 저농도구역으로 확산시킴으로써, 이들의 편석을 방지할 수 있다.

[0042] 상기 균질화 열처리의 온도가 800℃ 미만인 경우는 확산속도가 느려, 균질화 열처리 시간이 증가되어 바람직하지 않으며, 균질화 열처리의 온도가 1000℃를 초과하는 경우, Hf 또는 Ta가 편석된 결정립계의 국부적 용융이 발생할 수 있으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 균질화(Homogenization) 열처리의 온도는 800 내지 1000℃인 것이 바람직하다.

[0043] 다음으로, 상기 균질화 열처리된 금속모재를 용체화(Solutionizing) 열처리하는 단계를 포함한다(S140).

[0044] 이때, 상기 용체화(Solutionizing) 열처리는 800 내지 900℃의 온도범위로 0.5 내지 2 시간동안 실시할 수 있다.

[0045] 상기 용체화(Solutionizing) 열처리의 온도가 900℃를 초과하는 경우, 결정립이 조대화되어 인장강도 등의 기계적 성질을 저하할 수 있으며, 상기 용체화(Solutionizing) 열처리의 온도가 800℃ 미만인 경우는 결정립이 미세화되어 인장강도는 상승하나 마르텐사이트 변태 개시 온도(Ms)가 낮아져 ε 마르텐사이트가 적게 생성되므로 형상기억효과가 감소될 수 있으며, 따라서, 본 발명에서 상기 용체화(Solutionizing) 열처리의 온도는 800 내지 900℃인 것이 바람직하다.

[0046] 이로써, 본 발명에 따른 형상기억합금을 제조할 수 있다.

[0047] 이하에서는 본 발명에 따른 실험예를 기재하기로 한다. 다만, 본 발명은 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 먼저, 하기 표 1에서와 같은 조성의 형상기억합금을 제조하기 위하여, Ni, Ti, Hf 및 Ta의 원소 각각의 금속

모재를 제공하고, 상기 각각의 금속 모재를 플라즈마 발생수단으로 용융하는 하였다.

[0049] 또한, 상기 용융된 금속모재를 진공로에서 균질화(Homogenization) 열처리하였으며, 이때, 상기 균질화(Homogenization) 열처리는 900℃의 온도로 24 시간동안 실시하였다.

[0050] 다음으로, 상기 균질화 열처리된 금속모재를 용체화(Solutionizing) 열처리하였으며, 이때, 상기 용체화(Solutionizing) 열처리는 850℃의 온도로 1시간 동안 실시하였다.

[0051] 이들 합금의 조성을 하기 표 1에 도시하였다. 하기 표 1에서는 원소 각각의 at%를 도시하고 있다.

[0052] 예를 들어, 실시예 1의 경우, 40at%의 Ni, 36at%의 Ti, 12at%의 Hf 및 3at%의 Ta를 포함하는 형상기억합금에 해당한다.

표 1

[0053]

구분	Alloy Composition	e/a ratio	C_v (Valance electron concentration)
비교예	$Ni_{49}Ti_{36}Hf_{15}$	6.94	0.2139
실시예1	$Ni_{49}Ti_{36}Hf_{12}Ta_3$	6.97	0.2146
실시예2	$Ni_{49}Ti_{36}Hf_9Ta_6$	7.0	0.2154
실시예3	$Ni_{49}Ti_{36}Hf_6Ta_9$	7.03	0.2161
실시예4	$Ni_{49}Ti_{36}Hf_3Ta_{12}$	7.06	0.2168

[0054] 도 2a 및 도 2b는 비교예에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다.

[0055] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 비교예에 따른 형상기억합금은 Ti-Ni-Hf 계 형상기억합금으로, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하고 있다.

[0056] 상술한 바와 같이, Ti-Ni-Hf 계 합금의 경우, 저가라는 장점은 있으나, 형상기억합금의 특성에 있어 취약한 문제점이 있으며, 이는 상기 $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물에 의한 취약점에 해당한다.

[0057] 즉, Ti-Ni-Hf 계 합금의 경우, 상기 $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물이 위치하는 영역에서 형상파괴가 일어나며, 형상기억합금의 특성에 있어 취약하게 된다.

[0058] 따라서, 본 발명에서는 Ti-Ni-Hf 계 형상기억합금에 Ta를 포함함으로써, 이러한 취약점을 개선할 수 있다.

[0059] 즉, 본 발명에 따른 형상기억합금은 46 ~ 50 at%의 Ni를 포함하고, Ti, Hf 및 Ta을 포함하며, Ti, Hf 및 Ta의 총 함량이 50 ~ 54 at%인 형상기억합금에 관한 것으로, 이때, 본 발명에 따른 형상기억합금은 상기 Ta의 함량은 3 ~ 12 at%에 해당한다.

[0060] 한편, 본 발명에 따른 형상기억합금은 Ni, Ti, Hf 및 Ta를 주성분으로 하며, 다만, 불가피한 불순물을 일부 포함할 수 있다.

[0061] 도 3a 및 도 3b는 실시예 1에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다. 이때, 도 3a 및 도 3b는 균질화(Homogenization) 열처리를 하기 전의 형상기억합금을 도시하고 있다.

[0062] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 실시예 1에 따른 형상기억합금은 Ti-Ni-Hf-Ta 계 형상기억합금으로, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하고 있지 않다.

[0063] 즉, 비교예의 경우, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하고 있어, 상기 $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물이 위치하는 영역에서 형상파괴가 일어나는 문제점이 있으나, 본 발명의 실시예 1에 따른 형상기억합금은 Ta를 포함함으로써, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물의 생성을 방지할 수 있으므로, 형상파괴의 문제점을 해결할 수 있다.

[0064] 도 4a 및 도 4b는 실시예 2에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다. 이때, 도 4a 및 도 4b는 균질화(Homogenization) 열처리를 하기 전의 형상기억합금을 도시하고 있다.

[0065] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 실시예 2에 따른 형상기억합금은 Ti-Ni-Hf-Ta 계 형상기억합금으로, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하고 있지 않다. 이는 상술한 실시예 1과 동일하므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0066] 도 5a 및 도 5b는 실시예 3에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다. 이때, 도 5a 및 도 5b는 균질화(Homogenization) 열처리를 하기 전의 형상기억합금을 도시하고 있다.

[0067] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 실시예 3에 따른 형상기억합금은 Ti-Ni-Hf-Ta 계 형상기억합금으로, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하고 있지 않다. 이는 상술한 실시예 1과 동일하므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0068] 도 6a 및 도 6b는 실시예 4에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다. 이때, 도 6a 및 도 6b는 균질화(Homogenization) 열처리를 하기 전의 형상기억합금을 도시하고 있다.

[0069] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 실시예 4에 따른 형상기억합금은 Ti-Ni-Hf-Ta 계 형상기억합금으로, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하고 있지 않다. 이는 상술한 실시예 1과 동일하므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0070] 도 7a 내지 도 7e는 비교예, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 형상기억합금을 도시하는 SEM 사진이다. 이때, 도 7a 내지 도 7e는 균질화(Homogenization) 열처리 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 형상기억합금을 도시하고 있다.

[0071] 도 7a 내지 도 7e를 참조하면, 균질화(Homogenization) 열처리 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 형상기억합금의 경우, 그렇지 않은 도 2 내지 도 6과 비교하여, Hf 또는 Ta의 편석을 방지하여, 더욱 균질화된 형상기억합금을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0072] 또한, 도 7b 내지 도 7e를 참조하면, 도 7a와 비교하여, Ta 상이 석출되어 있음을 확인할 수 있고, 이러한 Ta 상은 비교적 소프트한 석출물에 해당하는 것으로, 따라서, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물을 포함하는 비교예의 경우, 상기 $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물이 위치하는 영역에서 형상파괴가 일어나는 문제점이 있으나, 소프트한 Ta 상이 석출되는 본 발명의 형상기억합금은 형상파괴가 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

[0073] 도 8a는 실시예 1에 따른 형상기억합금을 도시하는 TEM 사진이고, 도 8b는 실시예 2에 따른 형상기억합금을 도시하는 TEM 사진이다. 이때, 도 8a 및 도 8b는 균질화(Homogenization) 열처리 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 형상기억합금을 도시하고 있다.

[0074] 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 형상기억합금은 B2(Cubic)-B19'(Monoclinic) 열탄성형 마르텐사이트변태가 효과적으로 나타남을 확인할 수 있다.

[0075] 상술한 바와 같이, Ti-Ni계 형상기억합금의 형상기억 효과는 B2(Cubic)-B19'(Monoclinic) 열탄성형 마르텐사이트변태에 의하여 발생하고, 이 변태에 수반되는 격자변형이 형상기억효과의 출현에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

[0076] 즉, 본 발명에서는 B2(Cubic)-B19'(Monoclinic) 열탄성형 마르텐사이트변태가 효과적으로 나타나기 때문에, 형상기억합금으로 우수한 특성을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.

[0077] 도 9는 비교예, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 형상기억합금의 경도를 측정한 그래프이다. 이때, 도 9는 균질화(Homogenization) 열처리 전, 균질화(Homogenization) 열처리 후 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 형상기억합금을 각각 나타내고 있다.

[0078] 형상기억합금의 경우, 경도가 350 VHN 이하인 것이 바람직하다.

[0079] 이때, 도 9를 참조하면, 비교예의 균질화(Homogenization) 열처리 전, 균질화(Homogenization) 열처리 후 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 경우가 모두 350 VHN 이하로 경도특성이 양호함을 알 수 있다.

[0080] 또한, 실시예 1 및 실시예 2의 경우도 균질화(Homogenization) 열처리 전, 균질화(Homogenization) 열처리 후 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 경우가 모두 350 VHN 이하로 경도특성이 양호함을 알 수 있다.

[0081] 또한, 실시예 3의 경우, 균질화(Homogenization) 열처리 전의 경도는 350 VHN을 초과하고 있으나, 균질화(Homogenization) 열처리 후 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 경우가 모두 350 VHN 이하로 경도특성이 양호함을 알 수 있다.

[0082] 또한, 실시예 4의 경우, 균질화(Homogenization) 열처리 전 및 균질화(Homogenization) 열처리 후의 경도는 350 VHN을 초과하고 있으나, 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 경우가 350 VHN 이하로 경도특성이 양호함을 알 수 있다.

[0083] 따라서, 본 발명에서는 형상기억합금의 경도특성을 충족시키기 위하여, 균질화(Homogenization) 열처리 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0084] 도 10은 비교예, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 형상기억합금의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)를 도시한 그래프이다. 이때, 도 9는 균질화(Homogenization) 열처리 및 용체화(Solutionizing) 열처리를 실시한 후의 형상기억합금을 각각 나타내고 있다.

[0085] 상술한 바와 같이, 고온에서 사용될 수 있는 형상기억합금으로, T-Ni계 합금에서 Ni 일부를 Pt, Pd, Au 중 적어도 어느 하나로 치환한 Ti-Ni-X(단, X는 Pt, Pd, Au)계 합금을 개발하여 사용하고 있다.

[0086] Ti-Ni-X(단, X는 Pt, Pd, Au)계 합금의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)는 280 내지 1300K 가량으로 알려져 있다.

[0087] 이때, 도 10을 참조하면, 비교예, 실시예 1 내지 실시예 3의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)는 각각 471K, 450K, 434K, 358K 가량으로, Ti-Ni-X(단, X는 Pt, Pd, Au)계 합금의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)의 범위를 만족하고 있고, 따라서, 본 발명에 따른 형상기억합금은 고온에서 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0088] 또한, 실시예 4의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)는 약 216K로 Ti-Ni-X(단, X는 Pt, Pd, Au)계 합금의 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)를 벗어나 있음을 확인할 수 있다.

[0089] 따라서, 본 발명에서의 형상기억합금을 고온용으로 사용하기 위해서는, Ta의 함량은 3 ~ 9 at%인 것이 바람직하다.

[0090] 상술한 바와 같이, 고온에서 사용될 수 있는 형상기억합금으로, Ti-Ni 합금에서 Ni 일부를 Pt, Pd, Au 중 적어도 어느 하나로 치환한 Ti-Ni-X(단, X는 Pt, Pd, Au)계 합금을 개발하여 사용하고 있으나, Pt, Pd, Au의 경우 고가이기 때문에, 이보다 저가인 Hf를 사용하는 Ti-Ni-Hf 계 합금을 개발하고 있다.

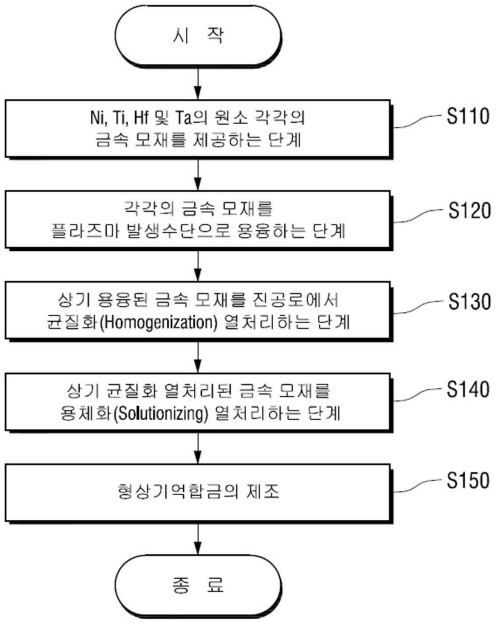
[0091] 다만, Ti-Ni-Hf 계 합금의 경우, 저가라는 장점은 있으나, 형상기억합금의 특성에 있어 취약한 문제점, 즉, 형상파괴가 일어나는 문제점이 있다.

[0092] 하지만, 본 발명에서는 Ti-Ni-Hf 계 합금에 Ta를 포함함으로써, $(Ti, Hf)_2Ni$ 석출물의 생성을 방지하여, Ti-Ni-Hf 계 합금에서 발생될 수 있는 형상파괴의 문제점을 해결할 수 있다.

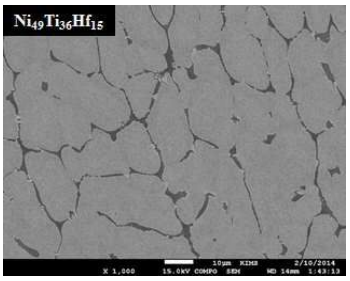
[0093] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

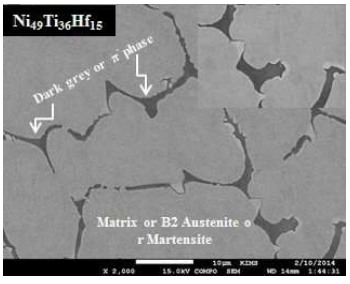
도면1



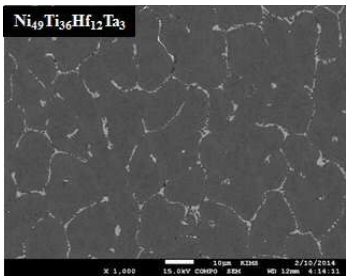
도면2a



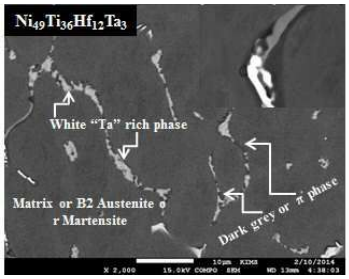
도면2b



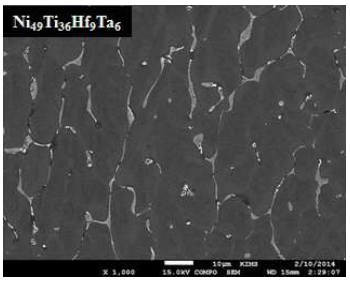
도면3a



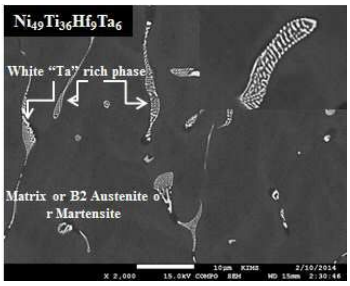
도면3b



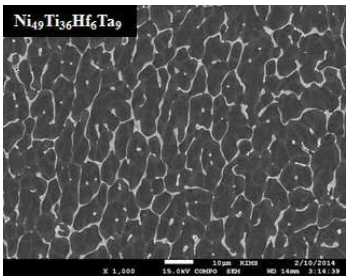
도면4a



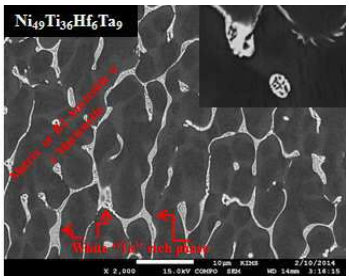
도면4b



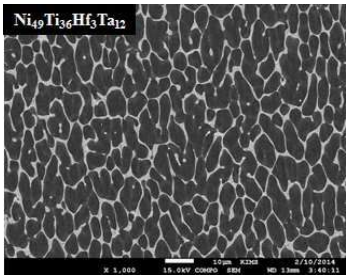
도면5a



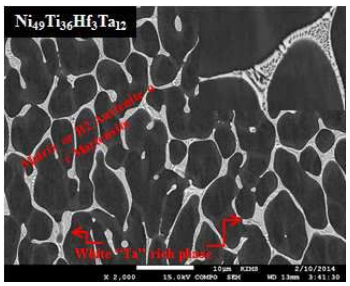
도면5b



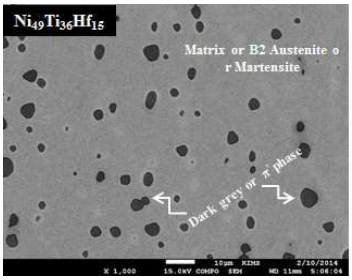
도면6a



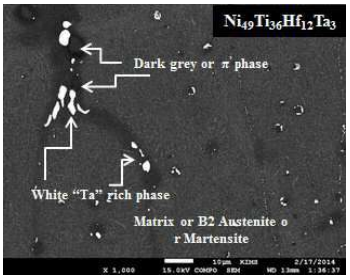
도면6b



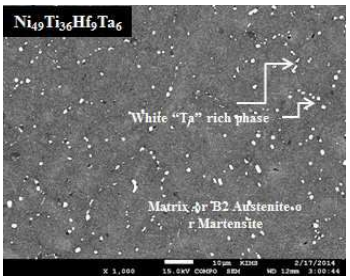
도면7a



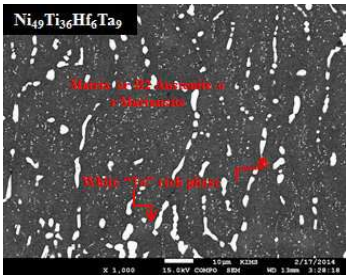
도면7b



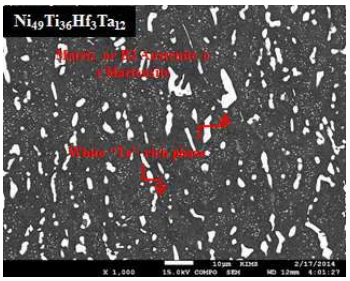
도면7c



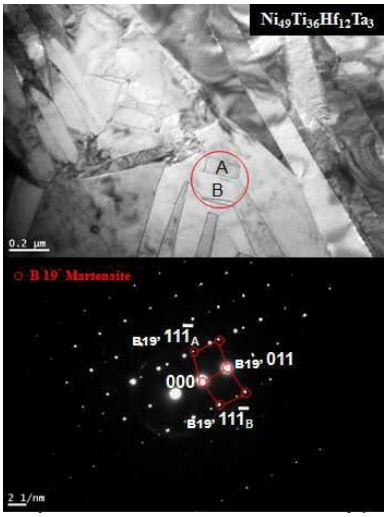
도면7d



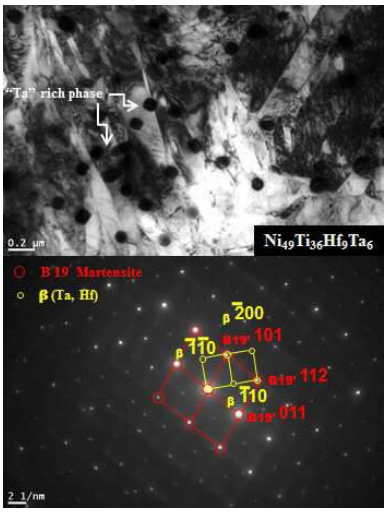
도면7e



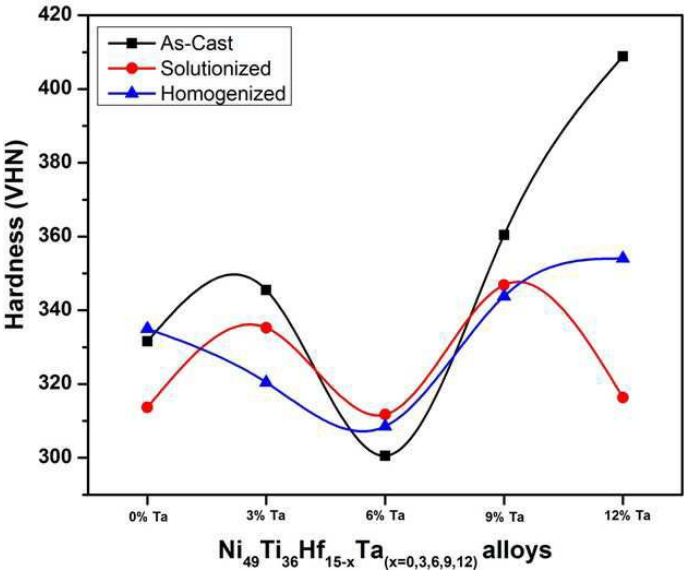
도면8a



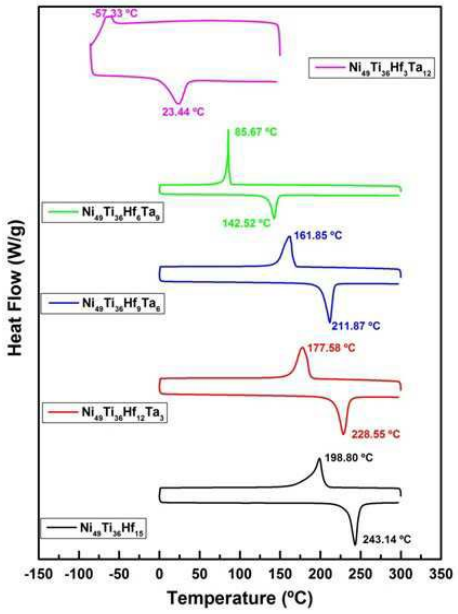
도면8b


"Ta" rich phase
0.2 μm
$Ni_{49}Ti_{36}Hf_9Ta_6$
B19' Martensite
β (Ta, Hf)
β 200
B19' 101
β 110
B19' 112
β 110
B19' 011
2 1/nm

도면9


As-Cast
Solutionized
Homogenized
Hardness (VHN)
420
400
380
360
340
320
300
0% Ta
3% Ta
6% Ta
9% Ta
12% Ta
$Ni_{49}Ti_{36}Hf_{15-x}Ta_{(x=0,3,6,9,12)}$ alloys

도면10


-57.33 °C
23.44 °C
Ni49Ti36Hf3Ta12
85.67 °C
142.52 °C
Ni49Ti36Hf6Ta9
161.85 °C
211.87 °C
Ni49Ti36Hf9Ta6
177.58 °C
228.55 °C
Ni49Ti36Hf12Ta3
198.80 °C
243.14 °C
Ni49Ti36Hf15
Heat Flow (W/g)
-150 -100 -50 0 50 100 150 200 250 300 350
Temperature (°C)