



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월11일
(11) 등록번호 10-1048531
(24) 등록일자 2011년07월05일

(51) Int. Cl.
C22C 14/00 (2006.01) C22C 19/00 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7020630
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월07일
심사청구일자 2007년08월21일
(85) 번역문제출일자 2005년10월31일
(65) 공개번호 10-2006-0004970
(43) 공개일자 2006년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/010758
(87) 국제공개번호 WO 2004/099456
국제공개일자 2004년11월18일
(30) 우선권주장
10/427,783 2003년05월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04283233 A1
US05882444 A1
전체 청구항 수 : 총 36 항

(73) 특허권자
에이티아이 프로퍼티즈, 인코퍼레이티드
미국, 오레곤 97321-0580, 알바니, 1600 엔.이.
우드 살렘 로드
(72) 발명자
우오직, 크레이그
미국, 오레곤 97304, 엔.더블유., 살렘, 35쓰 애
비뉴 1124
(74) 대리인
강명구

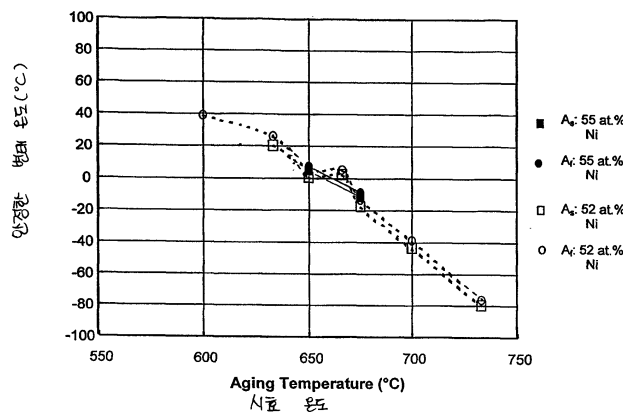
심사관 : 소현영

(54) 니켈-티타늄 합금의 가공 방법

(57) 요약

본원 발명의 실시예는 원하는 오스테나이트 변태 온도 및/또는 오스테나이트 변태 온도 범위를 제공하기 위하여 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법을 제공한다. 일 실시예에서, 가공 방법은 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 상기 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하여, 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도가 도달되는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

선택된 오스테나이트 변태 온도(austenite transformation temperature)를 제공하기 위하여, 다음 단계를 포함하는 방법으로 50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법:

오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계; 및

상기 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위해서 상기 니켈-티타늄 합금을 500℃ 내지 800℃의 온도에서 2시간 이상동안 등온적으로 시효 시킴으로써 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하여, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도가 도달되는 단계, 여기서 상기 안정한 오스테나이트 변태 온도는 상기 선택된 오스테나이트 변태 온도와 동일함;

여기서 상기 니켈-티타늄 합금은 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 동안 고용 한도(solid solubility limit)에 도달하는 니켈 농도를 포함함.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 선택된 오스테나이트 변태 온도는 -100℃ 내지 100℃ 범위임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공 후, 니켈-티타늄 합금의 안정한 오스테나이트 변태 온도는 상기 니켈-티타늄 합금의 전체 조성과 무관한 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효(isothermally aging)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 24 시간 이상 동안 등온적으로 시효하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효하는 단계 및 후속적으로 니켈-티타늄 합금을 제 2 시효 온도에서 시효하는 단계를 포함하며, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 높음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 제 1 시효 온도는 600℃ 내지 800℃ 범위이며, 제 2 시효 온도는 500℃ 내지 600℃ 범위임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금은 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효하는 단계 및 후속적으로 니켈-티타늄 합금을 제 2 시효 온도에서 시효하는 단계를 포함하며, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 낮음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 제 1 시효 온도는 500℃ 내지 600℃ 범위이며, 제 2 시효 온도는 600℃ 내지 800℃ 범위임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금은 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 니켈-티타늄은 이원계 니켈-티타늄 합금임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

선택된 오스테나이트 변태 온도를 제공하기 위하여, 다음을 포함하는 방법으로 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법:

50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 선택하는 단계;

오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계; 및

합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위해 상기 니켈-티타늄 합금을 500℃ 내지 800℃의 온도에서 2시간 이상동안 등온적으로 시효 시킴으로써 상기 선택된 니켈-티타늄 합금을 열 가공하여, 선택된 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도가 도달되는 단계, 여기서 상기 안정한 오스테나이트 변태 온도는 상기 선택된 오스테나이트 변태 온도와 동일함;

여기서 상기 선택된 니켈-티타늄 합금은 선택된 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 동안 고용 한도에 도달하는 니켈 함량을 포함함.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공 후, 상기 니켈-티타늄 합금의 안정한 오스테나이트 변태 온도는 니켈-티타늄 합금의 전체 조성과 무관함을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 20

선택된 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여, 다음을 포함하는 방법으로 50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 서로 다른 조성을 가진 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 가공하는 방법:

오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계; 및

상기 니켈-티타늄 합금들을 500℃ 내지 800℃의 온도에서 2시간 이상동안 등온적으로 시효 시킴으로써 상기 니켈-티타늄 합금들을 동일한 열 가공을 거치게 하여, 열 가공 후, 상기 니켈-티타늄 합금들이 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가지게 되는 단계, 여기서 상기 안정한 오스테나이트 변태 온도는 상기 선택된 오스테나이트 변태 온도와 동일함.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들은 열 가공을 하는 동안 고용 한도에 도달하는 니켈 농도를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

제 20항에 있어서, 상기 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 열 가공하는 단계는 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 제 1 시효 온도에서 시효하고, 후속적으로 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 제 2 시효 온도에서 시효하는 단계를 포함하며, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 높음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서, 상기 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들은 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 25

제 20항에 있어서, 상기 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 열 가공하는 단계는 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 제 1 시효 온도에서 시효하고, 후속적으로 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들을 제 2 시효 온도에서 시효하며, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 낮음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 26

제 25항에 있어서, 상기 둘 이상의 니켈-티타늄 합금들은 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 27

다음을 포함하는 방법으로, 50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 서로 다른 조성 구역을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 각 구역이 선택된 오스테나이트 변태 온도를 가지도록 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법:

상기 니켈-티타늄 합금의 각 구역의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 상기 니켈-티타늄 합금들을 500℃ 내지 800℃의 온도에서 2시간 이상동안 등온적으로 시효 시킴으로써 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계,

여기서 상기 니켈-티타늄 합금의 열 가공 후, 니켈-티타늄 합금의 각 구역은 상기 선택된 오스테나이트 변태 온도와 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가짐.

청구항 28

삭제

청구항 29

제 27항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효하는 단계 및 후속적으로 니켈-티타늄 합금을 제 2 시효 온도에서 시효하는 단계를 포함하며, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 높음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 30

제 29항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금은 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 31

제 27항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효하는 단계 및 후속적으로 니켈-티타늄 합금을 제 2 시효 온도에서 시효하는 단계를 포함하며, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 낮음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 32

제 31항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금은 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 33

50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 500℃ 내지 800℃ 범위의 온도의 가마에서 2시간 이상 등온적으로 시효하며, 시효 후, 상기 니켈-티타늄 합금은 15℃ 이하의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가지는, 선택된 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하기 위한 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 34

제 33항에 있어서, 시효 후 상기 오스테나이트 변태 온도 범위는 10℃ 이하임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 35

제 33항에 있어서, 시효 후 상기 오스테나이트 변태 온도 범위는 6℃ 이하임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 36

제 33항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금은 이원계 니켈-티타늄 합금임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

다음을 포함하는 방법으로, 50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 서로 다른 조성 구역을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 각 구역이 선택된 오스테나이트 변태 온도 범위를 가지도록 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법:

상기 니켈-티타늄 합금의 각 구역의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 상기 니켈-티타늄 합금을 500℃ 내지 800℃의 온도에서 2시간 이상동안 등온적으로 시효하는 단계,

여기서 상기 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효한 이후, 상기 니켈-티타늄 합금의 각 구역은 15℃ 이하의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가짐.

청구항 40

제 39항에 있어서, 시효 후 상기 오스테나이트 변태 온도 범위는 10℃ 이하임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합

금 가공 방법.

청구항 41

제 39항에 있어서, 시효 후 상기 오스테나이트 변태 온도 범위는 6℃ 이하임을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 42

선택된 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하기 위하여, 다음을 포함하는 방법으로 50 이상 내지 55 원자%의 니켈, 나머지 티타늄 및 불순물을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법:

안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 상기 니켈-티타늄 합금을 500℃ 내지 800℃의 제 1 시효 온도의 가마에서 시효하는 단계; 및

상기 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도와 상이한 500℃ 내지 800℃ 범위의 제 2 시효 온도에서 시효하는 단계, 여기서 제 2 시효 온도에서 시효 후, 상기 니켈-티타늄 합금은 상기 선택된 변태 온도 범위와 동일한 오스테나이트 변태 온도 범위를 가짐.

청구항 43

제 42항에 있어서, 제 2 시효 온도는 제 1 시효 온도보다 낮음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 44

제 42항에 있어서, 제 2 시효 온도는 제 1 시효 온도보다 높음을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

청구항 45

제 42항에 있어서, 상기 니켈-티타늄 합금을 제 2 시효 온도에서 시효 후 달성되는 오스테나이트 변태 온도는 상기 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효 후 달성되는 오스테나이트 변태 온도 범위보다 더 큰 것을 특징으로 하는 니켈-티타늄 합금 가공 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

발명의 배경

[0002]

발명의 분야

[0003]

본원 발명의 다양한 실시예는 일반적으로 니켈-티타늄 합금의 가공 방법에 관련된다. 보다 특이하게는, 본원 발명의 특정한 실시예는 오스테나이트계 변태 온도 및/또는 합금의 변태 온도 범위를 예측가능하게 조절하기 위하여 열적으로 가공한 니켈-티타늄에 관련된다.

배경 기술

[0004]

관련 기술의 설명

[0005]

이퀴아토믹 및 이퀴아토믹에 가까운(Equiatomc and near-equiatomc) 니켈-티타늄 합금은 "형상 기억" 및 "초탄성(superelastic)" 성질을 모두 가지는 것으로 공지된다. 보다 구체적으로는, 통상적으로 "니티놀(Nitinol)" 합금으로 언급되는 이들 합금은 합금의 마르텐사이트 변태개시(martensite start)(또는 " M_s ")온도 이하의 온도로 냉각될 때, 모상(parent phase, 통상적으로 오스테나이트 상으로 언급)으로부터 하나 이상의 마르텐사이트 상으로 마르텐사이트계 변태(martensitic transformation)를 거치는 것으로 공지되어 있다. 이러한 변태는 합금의 마르텐사이트 변태완료(martensite finish)(또는 " M_f ") 온도로 냉각될 때, 완료된다.

[0006]

또한, 변태는 재료가 오스테나이트 변태완료(또는 " A_f ") 온도 이상의 온도로 가열될 때 가역적이다. 이러한 가역적인 마르텐사이트계 변태는 합금의 형상 기억 성질을 발생시킨다. 예를 들어, 니켈-티타늄 합금은 오스테나이트

트 상에 있는 동안(즉, 합금의 오스테나이트 변태완료온도, 또는 A_f 이상), 제 1 형상으로 형성될 수 있으며, 후속적으로 M_f 이하의 온도로 냉각되어, 제 2 형상으로 형성된다. 재료가 합금의 A_s (즉, 오스테나이트 변태시작 또는 오스테나이트 변태개시온도로 전이하는 온도) 미만으로 남아있는 한, 합금은 제 2 형상을 유지할 것이다. 그러나 만약 합금이 A_f 이상의 온도로 가열되는 경우, 합금은 제 1 형상으로 복귀할 것이다.

[0007] 오스테나이트 상과 마르텐사이트 상 사이의 변태는 또한 니켈-티타늄 합금의 "초탄성" 성질을 발생시킨다. 니켈-티타늄 합금이 M_s 이상의 온도에서 변형될 때, 합금은 오스테나이트 상에서 마르텐사이트 상으로 변형-유도된 변태를 거칠 수 있다. 변위(dislocation)의 발생없이 짝지어진 경계의 이동에 의하여 변형하는 마르텐사이트 상의 능력과 조합된 이러한 변태는 니켈-티타늄 합금을 열가소성적인(즉, 영구적인) 변형 없이 탄성 변형에 의하여 많은 양의 변형 에너지를 흡수할 수 있게 한다. 변형이 제거될 때, 합금은 변형되지 않은 상태로 거의 완전히 다시 복귀할 수 있다.

[0008] 니켈-티타늄 합금 및 그밖의 다른 형상 기억 합금의 특유한 성질을 상업적으로 이용하도록 만드는 능력은 이러한 변태가 일어나는 온도 뿐만 아니라 이러한 변태가 일어나는 온도 범위, 즉, 합금의 A_s 와 A_f , 및 M_s 와 M_f 에 매우 많이 의존한다. 그러나 이원계 니켈-티타늄 합금 시스템에서, 합금의 변태온도는 조성에 매우 의존적이라는 것이 관찰되었다. 즉, 예를 들어, 니켈-티타늄 합금의 M_s 온도는 합금 조성의 1 원자% 변화에 대하여 100K 이상 변화할 수 있음이 관찰되었다. K. Otsuka 및 T. Kakeshia의, "Science and Technology of Shape-Memory Alloys : New Developments," (2002년 2월, MRS Bulletin), 91-100 페이지를 참조하라.

[0009] 또한 당해 기술분야의 당업자가 알고 있는 바와 같이, 예측가능한 변태 온도를 달성하기 위하여 필요한 조성 제어를 엄격하게 하는 것은 매우 어렵다. 예를 들어, 전형적인 니켈-티타늄 가공에서 원하는 변태 온도를 달성하기 위하여, 니켈-티타늄 잉곳(ingot) 또는 강편을 주조한 후, 잉곳의 변태 온도를 측정하여야 한다. 만약 변태온도가 원하는 변태 온도가 아니라면, 잉곳을 재용융 및 합금함으로써 잉곳의 조성을 조절하여야 한다. 또한 예를 들어 응고하는 동안 일어날 수도 있는 바와 같이, 만약 잉곳이 조성적으로 분리된다면, 잉곳을 가로지르는 몇개 구역의 변태 온도를 측정하여야 하며, 각 구역에서 변태 온도가 조절되어야 한다. 이러한 과정은 원하는 변태 온도가 달성될 때까지 반복되어야 한다. 당해 기술 분야의 당업자가 알고 있는 바와 같이, 조성 제어에 의한 이러한 변태 온도 제어 방법은 시간 소모적이며 값이 비싸다. 여기서 사용되는, "변태 온도(transformation temperature)"라는 용어는 일반적으로 상기 논의된 변태 온도를 말한다; 반면 "오스테나이트 변태 온도"라는 용어는, 다른 특별한 언급이 없으면, 합금의 하나 이상의 오스테나이트 변태개시(A_s) 또는 오스테나이트 변태완료(A_f) 온도를 말한다.

[0010] 일반적으로 열 가공을 사용하여 니켈-티타늄 합금의 변태온도를 증가시키거나 감소시키는 방법은 당해 기술 분야에 공지이다. 예를 들어, Flomenblit에 허여된 미국 특허 제 5,882,444호는 양방향 형상 기억 합금을 위한 기억 처리를 개시하는데, 이 처리는 오스테나이트 상에서 니켈-티타늄 합금을 기억될 형상으로 형성하는 단계, 이후 합금을 450℃ 내지 550℃에서 0.5 내지 2.0 시간 동안 가열함으로써 폴리곤나이징(polygonizing) 하는 단계, 합금을 600℃ 내지 800℃에서 2 내지 50 분 동안 용액 처리하는 단계, 마지막으로 약 350℃ 내지 500℃에서 약 0 내지 2.5 시간 동안 시효시키는 단계를 포함한다. Flomenblit 등에 의하면, 이러한 처리 후, 합금은 10℃-60℃의 A_f 범위 및 1℃ 내지 5℃의 변태 온도 범위(즉, A_f - A_s)를 가져야 한다. 이후, 합금의 A_f 는 약 350℃ 내지 500℃의 온도에서 합금을 시효시킴으로써 증가될 수 있다.

[0011] 다른 방법으로, 합금은 합금의 A_f 를 감소시키기 위하여 약 510℃ 내지 800℃의 온도에서 용액 처리될 수 있다. Flomenblit 등의 칼럼 3, 47-53 줄을 참조하라.

[0012] Pelton 등에 허여된 미국 특허 제 5,843,244호는, 합금의 A_f 를 감소시키기 위하여, 합금을 형상-고정하기 위해 노출시키는 온도보다 높고 합금의 고용선 온도(solvus temperature)보다 낮은 온도에 니켈-티타늄 합금으로부터 형성된 성분을 10분 이하 동안 노출시킴으로써, 합금의 A_f 를 감소시키는 처리 방법을 개시한다.

[0013] 그러나 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도 및/또는 오스테나이트 변태 온도 범위를 예측가능하게 제어하여 원하는 오스테나이트 변태 온도 및/또는 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하는 효율적인 방법에 대한 필요성은 여전히 남아있다. 또한 다양한 니켈 함량을 가진 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도 및 오스테나이트 변태 온도 범위를 예측가능하게 제어하는 방법에 대한 필요성이 여전히 남아있다.

발명의 상세한 설명

[0014] 발명의 간단한 개요

[0015] 본원 발명의 실시예는 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위한 니켈-티타늄 합금 가공 방법을 제공한다. 예를 들어, 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 원하는 오스테나이트 변태 온도를 제공하기 위하여 가공하는 비-제한적인 방법은 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하여, 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도가 달성되는 단계를 포함하며, 여기서 안정한 오스테나이트 변태 온도는 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일하다.

[0016] 원하는 오스테나이트 변태 온도를 제공하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 가공하는 또다른 비-제한적인 방법은 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 선택하는 단계, 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여, 선택된 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하여, 선택된 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하는 동안 안정한 오스테나이트 변태 온도가 달성되는 단계를 포함하며, 안정한 오스테나이트 변태 온도는 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일하고, 여기서 선택된 니켈-티타늄 합금은 선택된 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하는 동안 고용 한도(solid solubility limit)를 달성하기에 충분한 니켈을 포함한다.

[0017] 또한 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여, 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 다양한 조성을 가진 둘 이상의 니켈-티타늄 합금을 가공하는 또다른 비-제한적인 방법은 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 니켈-티타늄 합금을 유사한 열 가공을 거치게 하여, 열 가공 후, 니켈-티타늄 합금이 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가지게 하는 단계를 포함하며, 안정한 오스테나이트 변태 온도는 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일하다.

[0018] 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 다양한 조성 구역을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 각각의 구역이 원하는 오스테나이트 변태 온도를 가지게 하는 또다른 비-제한적인 방법은 니켈-티타늄 합금의 각 구역에서 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하는 단계를 포함하며, 여기서 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공한 후, 니켈-티타늄 합금의 각각의 구역은 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가진다.

[0019] 또한 본원 발명의 실시예는 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법을 제공한다. 예를 들어, 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 하나의 비-제한적인 방법은 500℃ 내지 800℃ 범위의 온도의 가마(furnace)에서 2 시간 이상동안 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효(isothermally aging)시키는 단계를 포함하며, 여기서, 시효 후 니켈-티타늄 합금은 15℃ 이하의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다.

[0020] 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 다양한 조성 구역을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 각각의 구역이 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위를 가지게 하는 또다른 비-제한적인 가공 방법은 각각의 니켈-티타늄 합금 구역의 합금 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효시키는 단계를 포함하며, 여기서 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효시킨 후, 각각의 니켈-티타늄 합금 구역은 15℃ 이하의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다.

[0021] 또한 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하기 위하여 50이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 또다른 비-제한적인 방법은 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 제 1 시효 온도의 가마에서 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효시키는 단계, 및 제 1 시효 온도와 상이한 제 2 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효시키는 단계를 포함하며, 여기서 제 2 시효 온도에서의 시효 이후, 니켈-티타늄 합금은 원하는 변태 온도 범위와 본질적으로 동일한 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다.

실시예

[0030] 발명의 상세한 설명

[0031] 전술한 바와 같이, 전형적으로, 벌크 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도는 합금의 조성을 조절함에 의하여 조절된다. 그러나 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도가 소수의 조성 변화에 민감하기 때문에, 조성을 통한 오스테나이트 변태 온도 제어를 위한 시도는 시간 소모적이며 값이 비싼 것으로 입증되었다. 더욱이,

예를 들어, 응고하는 동안에 일어 날 수 있는 경우와 같이, 벌크 합금이 조성적으로 분리되는 경우, 합금의 오스테나이트 변태 온도 조절은 수많은 조성 조절을 필요로 할 수 있다. 대조적으로, 본원 발명의 다양한 실시예에 따른 니켈-티타늄 합금 가공 방법은 원하는 오스테나이트 변태 온도 및/또는 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하기 위하여, 조성을 조절할 필요 없이 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도 및/또는 오스테나이트 변태 온도 범위를 예측가능하게 제어하는 효과적인 방법을 제공한다는 점에서 유리할 수 있다. 또한 본원 발명의 다양한 실시예에 따른 방법들은, 예를 들어, 벌크 합금이 조성적으로 분리되는 경우 또는 상이한 합금이 동시에 가공되는 경우와 같이, 다양한 니켈 함량을 가지는 니켈-티타늄 합금에 대하여 오스테나이트 변태 온도 및/또는 오스테나이트 변태 온도 범위를 예측가능하게 제어하는 효과적인 방법을 제공한다는 점에서 유리할 수 있다. 본원 발명의 특정 실시예에 따른 니켈-티타늄 합금 가공 방법의 다른 이점은 합금의 증가된 인장 강도(tensile strength) 및 증가된 경도(hardness)를 포함할 수 있다.

[0032] 니켈-티타늄 합금의 A_s 및 A_f 는 일반적으로 니켈-티타늄 합금을 상승된 온도에 비교적 짧은 시간 동안 노출시킴으로써 조절될 수 있음은 당해 기술 분야의 당업자가 알고 있을 것이다. 예를 들어, 만약 합금이 니켈-풍부한 침전의 형성을 일으키기에 충분한 온도에 노출된다면, 합금의 변태 온도는 일반적으로 증가할 것이다. 대조적으로, 만약 합금이 니켈-풍부한 침전이 용해(즉, 니켈은 TiNi 상의 고용체로 된다) 되기에 충분한 온도에 노출된다면, 합금의 변태 온도는 일반적으로 감소할 것이다.

[0033] 그러나 열 가공을 하는 동안 오스테나이트 변태 온도의 증가 또는 감소 범위는 합금의 최초 A_s 및 A_f , 합금의 전체 조성, 및 합금의 노출 시간 및 온도를 포함한 몇개의 요소에 따라 달라진다는 것이 발명자에 의하여 관찰되었다. 예를 들어, 도 1을 참고하면, 두 가지 니켈-티타늄 합금에 대한 675°C에서의 시효 시간 대 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f)의 플롯이 도시되어 있는데, 하나의 니켈-티타늄 합금은 55 원자%의 니켈을 함유하며(채워진 원 및 사각형으로 나타냄), 다른 니켈-티타늄 합금은 52 원자%의 니켈을 함유한다(빈 원 및 사각형으로 나타냄). 도 1의 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 이러한 합금이 2시간 동안 시효될 때, 두 가지 합금의 A_s 및 A_f 는 시효 시간이 증가함에 따라 실질적으로 변화한다. 그러나 약 24시간의 시효 시간 후, 시효 시간이 증가함에 따른 두개의 합금 모두에 대한 A_s (도 1에서 사각형으로 나타냄) 및 A_f (도 1에서 원으로 나타냄)의 변화는 비교적 작다. 예를 들어, 216시간의 시효 후, 오스테나이트 변태 온도는 24시간의 시효 후 관찰된 오스테나이트 변태 온도에서 약간만 변동한다. 다시 말하면, 이러한 합금을 675°C에서 약 24시간 동안 시효시킨 후, 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f 모두)가 달성되는 것으로 나타난다. 여기서 사용되는 "안정한 오스테나이트 변태 온도"라는 용어는 열 가공후 달성된 니켈-티타늄 합금의 하나 이상의 오스테나이트 변태시작 (A_s) 또는 오스테나이트 변태완료(A_f) 온도가 동일한 조건하에서 추가적으로 8시간 동안 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하였을 때, 10°C 이하의 편차를 보이는 것을 의미한다.

[0034] 예를 들어, 여기에 제한되지는 않지만, 55 원자%의 니켈 합금 ("55 at.% Ni")을 675°C에서 24시간 동안 시효시킨 후, 니켈-티타늄 합금은 약 -12°C의 A_s 를 가지며, 52 원자%의 니켈 합금 ("52 at.% Ni")은 약 -18°C의 A_s 를 가진다. 55 at.% Ni 합금을 675°C에서 24 시간동안 시효시킨 후, 니켈- 티타늄 합금은 약 -9°C의 A_f 를 가지며, 52 at.% Ni 합금은 약 -14°C의 A_f 를 가진다. 이러한 합금이 675°C에서 216시간 동안 시효될 때, 각 합금의 A_s 또는 A_f 는 24시간 시효 후 관찰된 합금의 A_s 또는 A_f 와 10°C 이상 차이하지 않는다. 이러한 특정 비-제한적 실시예에서, 675°C에서 216시간 동안 시효시킨 후의 개개의 합금의 A_s 및 A_f 는 675°C에서 24시간 시효 후 관찰된 합금의 A_s 및 A_f 와 약 5°C 미만의 편차를 보인다 .

[0035] 특정 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 이하에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 발명자는 2시간 시효 후 합금의 A_s 와 A_f 의 변화는 이러한 비교적 짧은 기간의 열 처리동안 이러한 합금내의 조성적 평형 또는 평형에 가까운 상태를 달성할 수 없게 하는데 크게 기여할 수 있다고 생각한다. 그러므로 도 1의 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 비-평형 열 가공은 합금의 오스테나이트 변태 온도를 일반적으로 증가시키기(또는 감소시키기) 위해 사용될 수 있지만, 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 예측가능한 조절을 합금의 오스테나이트 변태 온도에 제공하는데 있어서는 그다지 유용하지는 않다.

[0036] 도 1을 다시 보면, 합금이 약 24 시간 미만 동안 시효될 때, 합금의 오스테나이트 변태 온도는 조성에 따라 달라짐을 볼 수 있다. 예를 들어, 675°C에서 2시간 시효 후, 55 at.% Ni 합금의 A_s 는 52 at.% Ni 합금의 A_s 보다

약 27℃ 더 높으며; 55 at.% Ni 합금의 A_f 는 52 at.% Ni 합금의 A_f 보다 약 30℃ 더 높다. 심지어 675℃에서 6시간 시효 후, 55 at.% Ni 합금의 A_s 는 52 at.% Ni 합금의 A_s 보다 약 19℃ 더 높으며; 55 at.% Ni 합금의 A_f 는 52 at.% Ni 합금의 A_f 보다 약 21℃ 더 높다. 그러나 675℃에서 약 24시간 시효 이후, 55 at.% Ni 합금의 A_s 와 52 at.% Ni 합금의 A_s 의 차이는, 두 합금의 A_f 간의 차이가 감소하는 것과 같이 현저하게 감소한다. 비록 여기에 제한되지는 않지만, 이러한 특정 실시예에서, 675℃에서 24 시간 시효 후, 두 합금 사이의 오스테나이트 변태개시 온도간의 차이는 단지 약 6℃이며, 두 합금의 오스테나이트 변태완료 온도간의 차이는 약 5℃이다.

[0037] 그러므로 675℃에서 약 24시간 동안 이러한 두 합금을 시효시킨 후 달성되는 오스테나이트 변태 온도는 합금의 전체 조성과 무관한 것으로 나타난다. 여기서 사용되는 "전체 조성과 무관한"이란 용어는, 이하에 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 열 가공 후 니켈-티타늄 합금의 하나 이상의 오스테나이트 변태개시 (A_s) 또는 오스테나이트 변태완료 (A_f) 온도가, 열 가공 동안 고용 한도를 달성하기에 충분한 니켈을 가지며 유사하게 가공된 그밖의 다른 니켈-티타늄 합금의 변태 온도의 10℃ 이내에 존재하는 것을 의미한다.

[0038] 결과적으로, 도 1의 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 비록 비교적 짧은 기간의 열 가공은 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도에서 일반적인 변경을 주기 위하여(즉, 일반적으로 오스테나이트 변태 온도를 증가 또는 감소시키기 위하여) 사용될 수 있지만, 합금의 전체 조성과 무관한 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도에 예측가능한 조절을 제공하기에는 그다지 유용하지 않다.

[0039] 이미 논의된 바와 같이, 발명자는 비교적 짧은 기간의 열 가공과 관련된 변화성(variability)은 열 가공을 하는 동안 합금에서 달성되는 비-평형 상태에 크게 기여할 수 있다고 생각한다. 그러나 발명자는 예측가능하며 안정한 변태 온도, 특히 오스테나이트 변태 온도는 합금에서 조성적 평형 또는 평형에 가까운 상태를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열 가공함으로써 달성될 수 있음을 관찰하였다. 보다 특히, 발명자는 니켈-티타늄 합금이, 재료가 열적으로 가공되어, 제공되는 니켈-티타늄 합금이 열적 가공 온도의 TiNi 상에서 니켈의 고용 한도(이하에서 논의)를 달성하기에 충분한 니켈을 가지는 온도 특성인 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 열적으로 가공될 수 있음을 관찰하였다. 비록 특정 이론에 의하여 제한하거나 본원 발명을 제한하고자 하는 것은 아니지만, 주어진 온도에서 니켈-티타늄 합금을 열 가공한 후 관찰되는 안정한 오스테나이트 변태 온도는 열 가공 온도에서 TiNi 상의 고용체 중에 존재하는 평형 또는 평형에 가까운 니켈량의 특성이라고 생각된다.

[0040] 비록 여기에 제한하고자 하는 것은 아니지만, 당업자는 이원계 니켈-티타늄 합금에서, TiNi 상의 안정한 고용체 중에 존재할 수 있는 최대 니켈량은 온도에 따라 변화함을 알고 있을 것이다. 다시 말하면, TiNi 상에서 니켈의 고용 한도는 온도에 따라 변화한다. 여기서 사용되는, "고용 한도"라는 용어는 주어진 온도에서 TiNi 상에 보유될 수 있는 최대 니켈의 양을 말한다. 다시 말하면, 고용 한도는 주어진 온도에서 TiNi 상의 고용체에 존재할 수 있는 니켈의 평형량이다. 예를 들어, 여기에 제한하고자 하는 것은 아니지만, 당해 분야의 당업자가 알고 있는 바와 같이, 일반적으로 TiNi 상에서 니켈의 고용 한도는 Ti-Ni 평형 상 다이어그램에서 TiNi 및 TiNi + TiNi₃ 상 부분을 분리하는 고용선에 의하여 주어진다. 여기에 참고문헌으로 특별히 첨부되어 있는 ASM Materials Engineering Dictionary, J.R.Davis, ed. ASM International, 1992 의 432 페이지를 참조하라. 하나의 Ti-Ni 상 다이어그램의 비-제한적 실시예는 K. Otsuka and T. Kakeshia의 96페이지에 있다. 그러나 TiNi 상에서 니켈의 고용 한도를 측정하는 다른 방법은 당해 기술 분야의 당업자에게 자명할 것이다.

[0041] 또한 당업자는 주어진 온도에서 TiNi 상에서의 니켈의 양이 TiNi 상에서의 니켈의 고용 한도를 초과한다면(즉, TiNi 상이 니켈로 과포화되어 있다면), 니켈은 용액 밖으로 침전되어 하나 이상의 니켈-풍부한 침전을 형성하여, 그로써 과포화를 경감하고자 할 것을 잘 알고 있을 것이다. 그러나 Ti-Ni 시스템에서 확산 속도가 느릴 수 있기 때문에, 과포화는 즉시 경감되지는 않는다. 대신에, 합금에서 평형 상태가 도달되는 데에는 상당한 시간이 걸릴 수 있다. 역으로, 만약 주어진 온도에서 TiNi 상에서의 니켈의 양이 고용 한도보다 적다면, 니켈은 고용 한도에 도달할 때까지 TiNi 상 안으로 확산할 것이다. 또한 합금에서 평형 상태가 도달되는 데에는 상당한 시간이 걸릴 수 있다.

[0042] 또한, 니켈이 TiNi 상 밖으로 침전하여 니켈-풍부한 침전을 형성할 때, 합금의 경도 및 극한 인장 강도 모두는 합금 전체에 고루 분산된 니켈-침전의 존재로 인하여 증가될 수 있다. 이러한 강도의 증가는 통상적으로 "시효 경화(age hardening)" 또는 "침전 경화"로 일컬어진다. ASM Materials Engineering Dictionary 339 페이지를 참조하라.

- [0043] 앞에서 논의된 바와 같이, 니켈-티타늄 합금의 변태 온도는 합금의 조성에 의하여 크게 영향을 받는다. 특히, 니켈-티타늄 합금의 TiNi 상에서 용액 중의 니켈의 양은 합금의 변태 온도에 크게 영향을 줄 것임이 관찰되었다. 예를 들어, 니켈-티타늄 합금의 M_s 는 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양이 증가함에 따라 일반적으로 감소하며; 니켈-티타늄 합금의 M_s 는 니켈 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양이 감소함에 따라 일반적으로 증가함이 관찰되었다. 1971년 1월에 출판된 R. J. Wasilewski 등의, "Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in TiNi"의 Metallurgical Transactions, 2권, 229-238 페이지를 참조하라.
- [0044] 그러나 비록 특정 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 발명자는 주어진 온도에서 니켈-티타늄 합금의 TiNi 상에서 고용체 중에 니켈의 평형 또는 평형에 가까운 양이 존재할 때, 합금은 합금의 전체 조성과 무관한 주어진 온도의 특정인 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가질 것이라 생각한다. 다시 말하면, 주어진 열 가공 온도에서 합금의 TiNi 상에 니켈의 고용 한도를 달성하기에 충분한 니켈이 니켈-티타늄 합금에 존재하는 한, 열 가공 온도에서 합금의 TiNi 상의 고용체 중에 니켈의 평형 또는 평형에 가까운 양을 달성하기 위해 특정한 열 가공 온도에서 합금을 열 가공한 후, 모든 니켈-티타늄 합금은 본질적으로 동일한 오스테나이트 변태 온도를 가져야만 한다. 그러므로 니켈-티타늄 합금을 열 가공한 후 도달된 안정한 오스테나이트 변태 온도는 특정한 열 가공 온도에서 합금의 TiNi 상에서 고용체 중에 존재하는 니켈의 평형 또는 평형에 가까운 양의 특성이다.
- [0045] 결과적으로, 비록 이에 제한되는 것은 아니지만, 니켈-티타늄 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양이 주어진 온도에서 평형량(즉, 고용 한도)에 접근함에 따라, 합금의 오스테나이트 변태 온도는 주어진 온도에서 추가적 열 가공을 함에 따라 보다 적게 변동하여야 한다. 다시 말하면, 합금내에서 조성적 평형 또는 평형에 가까운 상태의 특성인 안정한 오스테나이트 변태 온도가 관찰될 것이다.
- [0046] 또한 당업자는 열 가공 후에 만약 합금이 실온으로 천천히 냉각되면, 열 가공 동안에 달성된 평형 또는 평형에 가까운 상태가 사라질 수 있음을 알고 있을 것이다. 따라서 일반적으로 열 가공 후 니켈-티타늄 합금을 열 가공 동안 달성된 평형 또는 평형에 가까운 상태를 보유할 만큼 충분히 빠르게 냉각시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 합금을 열 가공한 후, 합금을 대기 냉각, 액체 담금질(liquid quenched), 또는 대기 담금질 시킬 수 있다.
- [0047] 이제 도 2를 보면, 다양한 양의 니켈을 함유하는 두 가지 니켈-티타늄 합금에 대한 시효 온도 대 안정한 오스테나이트 변태 온도의 플롯을 도시한다. 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여, 두 가지 니켈-티타늄 합금을 지시된 온도에서 약 24시간 동안 등온적으로 시효시켰다. 이미 논의한 바와 같이, 안정한 변태 온도는 열 가공 온도에서 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 평형 또는 평형에 가까운 양의 특성이다.
- [0048] 또한, 도 2의 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여, 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도와 관련된 열적 가공 온도를 선택하고, 이후 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 상기 온도에서 니켈-티타늄 합금을 열 가공함에 의하여, 니켈-티타늄 합금을 열적으로 가공하는 것이 가능하다. 주어진 열 가공 온도에 대한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 용이하게 측정할 수 있기 때문에(예를 들어 등온적 시효 연구에 의해), 합금에서 조성적 평형 또는 평형에 가까운 상태를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열 가공함으로써 니켈-티타늄 합금의 A_s 및 A_f 를 예측가능하게 조절하는 것이 가능하다. 또한, 선택된 열 가공 온도에서 합금의 니켈 함량이 고용 한도에 도달하기에 충분한 한, 도달된 안정한 오스테나이트 변태 온도는 합금의 전체 조성에 무관할 것이다. 여기서 변태 온도에 관하여 사용되는, "본질적으로 동일한"이란 용어는 변태 온도들이 서로 10°C 이내 또는 그 미만에 존재하는 것을 말한다. 그러므로 꼭 그런 것은 아니지만, 서로 본질적으로 동일한 변태 온도는 서로 동일할 수 있다.
- [0049] 본원 발명의 다양한 비-제한적 실시예를 이제 기술할 것이다. 당업자는 본원 발명의 특정 실시예에 따른 방법이 다양한 니켈-티타늄 합금 시스템 뿐만 아니라 소수의 조성 변화에 민감한 성질을 가지는 다른 합금 시스템과 연결하여 이용될 수 있음을 알고 있을 것이지만; 명확히 하기 위하여, 본원 발명의 양태는 이원계 니켈-티타늄 합금 시스템에 관하여 기술되어 있다. 비록 이에 제한되는 것은 아니지만, 본원 발명의 특정 실시예에 따른 방법은 하나 이상의 다른 합금 원소와 함께 니켈 및 티타늄을 포함하는 이원계, 삼원계, 및 사원계 합금 시스템을 가공하는데 유용하다고 생각된다. 예를 들어, 본원 발명의 다양한 실시예에서 유용할 것이라 생각되는 삼원계 니켈-티타늄 합금 시스템은 다음을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다: 니켈-티타늄-하프늄; 니켈-티타늄-구리; 및 니켈-티타늄-철 합금 시스템.
- [0050] 본원 발명의 하나의 비-제한적인 실시예에서, 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금은 원

하는 오스테나이트 변태 온도를 제공하기 위하여 열적으로 가공된다.

- [0051] 보다 특히, 본원 발명의 실시예에 따르면, 가공 방법은 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열 가공하여, 열 가공을 하는 동안 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도가 도달되는 단계를 포함한다. 또한, 상기 논의한 바와 같이, 열 가공 온도에서 니켈-티타늄 합금 중에 존재하는 니켈의 양이 고용 한도에 도달하기에 충분한 한, 도달된 오스테나이트 변태 온도는 합금의 전체 조성에 무관할 수 있다. 또한, 반드시 요구되는 것은 아니지만, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 원하는 오스테나이트 변태 온도는 약 -100°C 내지 약 100°C 범위일 수 있다.
- [0052] 비록 여기에 제한하고자 하는 것은 아니지만, 열 가공이 50 원자% 또는 그 미만의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금의 오스테나이트 변태 온도에 미치는 영향은 너무 작아서 상업적으로 유용하지 않다고 생각되며; 55 원자% 이상의 니켈을 가지는 니켈-티타늄 합금은 상업적 가공에 대해 너무 취성(brittle)인 것으로 생각된다. 그러나 당업자는 55 원자% 이상의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금이 바람직한 특정 적용을 알 수 있을 것이다. 이러한 경우, 55 원자% 이상의 니켈을 포함하는 합금은 본원 발명의 다양한 실시예와 관련하여 이용될 수 있다. 이론적으로, 최고 약 75 원자%의 니켈을 포함하는 합금 (즉, TiNi + TiNi₃ 상 부분 내부)은 본원 발명의 다양한 실시예에 따라 가공될 수 있어야 하지만; 이러한 높은 니켈 합금을 열적으로 가공하는데 필요한 시간 뿐만 아니라 이러한 높은 니켈 합금의 취성은 대부분의 상업적 적용에 니켈 합금을 적합하지 않게 만든다.
- [0053] 본원 발명에 따라 원하는 오스테나이트 변태 온도를 제공하기 위한 니켈-티타늄 합금 가공 방법의 또다른 비-제한적인 실시예는, 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 선택하는 단계, 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위해서 선택된 니켈-티타늄 합금을 열 가공하여, 열 가공을 하는 동안, 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도가 도달되는 단계를 포함한다. 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 선택된 니켈-티타늄 합금은 열 가공을 하는 동안 고용 한도에 도달하기에 충분한 니켈을 포함한다. 또한, 이러한 비-제한적인 실시예에 따르면, 안정한 오스테나이트 변태 온도는 합금의 전체 조성에 무관할 수 있다. 또한, 꼭 그런 것은 아니지만, 이러한 비-제한적인 실시예에 따르면 원하는 오스테나이트 변태 온도는 약 -100°C 내지 약 100°C 의 범위 일 수 있다.
- [0054] 본원 발명의 또다른 비-제한적인 실시예에서, 다양한 조성 및 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 둘 이상의 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 합금은 원하는 오스테나이트 변태 온도를 가진다. 이러한 비-제한적인 실시예에 따르면, 가공 방법은 원하는 오스테나이트 변태 온도를 선택하는 단계, 니켈-티타늄 합금을 유사한 열 가공을 거치게 하여, 열 가공 후, 니켈-티타늄 합금이 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가지게 하는 단계를 포함한다. 이미 논의한 바와 같이, 열 가공을 하는 동안 니켈-티타늄 합금이 고용 한도에 도달하기에 충분한 니켈을 가지는 한, 합금의 안정한 오스테나이트 변태 온도는 합금의 전체 조성에 무관할 것이다. 또한, 비록 꼭 그런 것은 아니지만, 이러한 비-제한적인 실시예에 따르면, 원하는 오스테나이트 변태 온도는 약 -100°C 내지 약 100°C 의 범위 일 수 있다. 여기서 사용되는 "유사한 열 가공"이라는 용어는 니켈-티타늄 합금이 함께 가공되거나 별개로 가공되지만, 동일하거나 유사한 가공 변수를 사용하는 것을 말한다.
- [0055] 이미 논의한 바와 같이, 니켈-티타늄 합금이 응고하는 동안, 합금은 조성적으로 분리될 수도 있다. 전형적으로, 이러한 조성적 분리는 합금 전체에 걸쳐 상이한 변태 온도를 발생시킬 수 있다. 이는 일반적으로 균일한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 합금 전체에 걸쳐 개개의 조성적 조절이 이루어질 것을 필요로 한다. 당업자가 알고 있는 바와 같이, 이는 합금에 이루어지는 복잡한 조성적 조절을 필요로 한다. 그러나 발명자는 본원 발명의 다양한 실시예에 따르면 조성적으로 분리된 니켈-티타늄 합금을 열 가공함으로써, 이러한 복잡한 조성적 조절을 할 필요없이, 합금 전체에 걸쳐 균일한 오스테나이트 변태 온도가 달성 될 수 있음을 발견하였다.
- [0056] 따라서, 본원 발명의 특정 실시예는 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 다양한 조성 구역을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 각각의 구역이 원하는 변태 온도를 가지게 하는 방법을 제공한다. 보다 구체적으로는, 가공 방법은 니켈-티타늄 합금 각 구역의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위해서 니켈-티타늄 합금을 열 가공하여, 니켈-티타늄 합금을 열 가공한 후, 각각의 니켈-티타늄 합금 구역이 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가지게 하는 단계를 포함한다.
- [0057] 앞에서 논의한 바와 같이, 니켈-풍부한 침전을 형성하기 위한 TiNi 상에서 고용체로부터의 니켈 침전은 침전 경화에 의해 니켈-티타늄 합금의 강도를 증가시킬 수 있다. 따라서 열 가공 동안 니켈-풍부한 침전이 형성되는 본

원 발명의 특정 실시예에서, 열적으로 가공된 니켈-티타늄 합금은 열 가공 이전의 합금에 비하여 증가된 인장 강도 및/또는 증가된 경도를 유리하게 가질 수 있다.

[0058] 이제 전술한 본원 발명의 비-제한적인 실시예에 따른 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 적합한 비-제한적인 방법이 논의될 것이다. 본원 발명의 다양한 실시예에 따르면 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 방법은 등온적 시효 처리, 단계적 또는 단계별 시효 처리, 및 제어된 냉각 처리를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 여기서 사용되는, "등온적 시효"라는 용어는 일정한 가마 온도의 가마에서 합금을 일 기간의 시간동안 보유하는 것을 말한다. 그러나 당업자는 장비 제한으로 인하여, 등온적 시효 처리를 하는 동안 가마 온도에 약간의 변동이 발생할 수 있음을 이해할 것이다.

[0059] 예를 들어, 본원 발명의 특정 실시예에서, 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효시키는 단계를 포함한다. 이미 논의된 바와 같이, 니켈-티타늄 합금이 열적으로 가공되는 온도는 원하는 오스테나이트 변태 온도에 따라 달라질 것이다. 그러므로, 예를 들어, 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계가 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효시키는 단계를 포함하는 본원 발명의 특정 비-제한적 실시예에서, 등온적 시효 온도는 500°C 내지 800°C의 범위일 수 있다.

[0060] 비록 이에 제한되는 것은 아니지만, 약 500°C 미만의 온도에서의 등온적 시효가 본원 발명의 다양한 실시예에 따라 이용될 수 있다 하더라도, 약 500°C 미만의 시효 온도에서 평형 또는 평형에 가까운 상태를 달성하기 위하여 필요한 시간은 너무 길어서 일반적으로 많은 상업적 적용에 유용하지 않다고 생각된다. 또한, 약 800°C 이상의 온도에서의 등온적 시효가 본원 발명의 다양한 실시예에 따라 이용될 수 있지만; 약 800°C 이상의 온도에서 시효된 니켈-풍부한 합금은 너무 취성이어서 많은 상업적 적용에서 유용하지 않은 경향이 있다. 그러나 당업자는 약 500°C 미만의 시효 온도 또는 약 800°C 이상의 시효 온도가 유용할 수 있는 적용을 알 수 있다. 따라서 본원 발명의 실시예는 약 500°C 미만 또는 약 800°C 이상의 온도에서 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 것을 고려한다.

[0061] 당업자는 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 요구되는 등온적 시효 처리 기간이 부분적으로, 합금의 외형(또는 단면적)(즉, 막대, 와이어, 널판 등), 시효 온도, 합금의 전체 니켈 함량에 따라 달라질 것임을 알고 있을 것이다. 예를 들어, 비록 이에 제한되는 것은 아니지만, 초정밀(super-fine) 니켈-티타늄 와이어(즉, 약 0.03 인치 미만의 직경을 가진 와이어) 또는 니켈-티타늄 호일(foil)이 열적으로 가공되는 경우, 본원 발명의 실시예에 따라 2시간 이상의 등온적 시효 시간이 이용될 수 있다. 보다 큰 횡단면을 가진 합금이 등온적으로 시효되는 경우, 시효 시간은 2시간 이상일 수 있으며, 24시간 이상일 수도 있다. 유사하게는, 만약 보다 작은 횡단면을 가진 합금이 열적으로 가공된다면, 등온적 시효 시간은 2 시간 미만일 수 있다.

[0062] 또한, 니켈-티타늄 합금의 전체 조성이 열 가공 온도에서의 고용 한도에 비하여 매우 니켈-풍부하거나 및/또는 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 비교적 낮은 열 가공 온도가 사용되는 경우, 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 시간은 몇몇 상업적 적용에서 필요한 시간보다 더 길 수 있다. 그러나 발명자는 매우 니켈-풍부한 합금 및/또는 낮은 열 가공 온도에서 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 시간은 이하에서 기술되는 단계별 열 가공을 사용함에 의하여 감소될 수 있음을 발견하였다.

[0063] 보다 구체적으로는, 본원 발명의 특정 실시예에 따르면, 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는 제 1 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효하는 단계 및 후속적으로 제 2 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효하는 단계를 포함하는데, 여기서 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 더 높다. 이러한 실시예에 따르면, 제 2 시효 온도는 이미 상세히 기술한 바와 같이, 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 선택된다. 즉, 제 2 시효 온도에서의 시효 후, 합금은 원하는 변태 온도와 본질적으로 동일하며, 제 2 시효 온도의 합금내에서 조성적 평형 또는 평형에 가까운 상태의 특성인, 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가질 것이다.

[0064] 특정 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 합금에서 니켈의 최초 확산 속도를 증가시키기 위하여 제 2 시효 온도보다 더 높지만 합금의 고용선 온도보다 낮은 제 1 시효 온도가 선택된다. 그 후, 제 2 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효 시킴으로써, 원하는 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 가진 원하는 오스테나이트 변태 온도가 도달된다. 비록 반드시 그런 것은 아니지만, 제 2 시효 온도에서 시효 후, 니켈-티타늄 합금은 TiNi 상에서 고용체 중에 니켈의 평형량을 가질 수 있다.

[0065] 이제 도 3을 보면, 두-단계 시효 가공을 사용하여 시효된 두 가지 니켈-티타늄 합금에 대한 시효 시간 대 오스테나이트 변태 온도의 플롯이 도시되어 있다. 플롯에 나타나 있지는 않지만, 566°C에서의 시효에 앞서, 합금에

서 니켈의 최초 확산 속도를 증가시키기 위하여 모든 합금은 675℃에서 약 24시간 동안 시효되었다. 이후, 도 3의 플롯에 나타나 있는 바와 같이, 모든 합금은 566℃에서 시효되었다. 도 3의 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 약 72 시간 후, 합금의 전체 조성과 무관한 안정한 A_s 및 A_f 온도가 달성된다. 대조적으로, 만약 합금이 한-단계 시효 가공에서 등온적으로 시효되었다면(즉, 566℃에서만), 이 온도에서 비교적 낮은 니켈 확산 및 비교적 높은 니켈 함량으로 인하여 안정한 변태 온도를 달성하는데 72시간 이상의 시효 시간이 필요하였을 것이다.

[0066] 본원 발명의 특정 실시예에 따른 두-단계 시효 가공의 한 비-제한적 실시예에서, 니켈-티타늄 합금은 600℃ 내지 800℃의 제 1 시효 온도 범위에서 등온적으로 시효되고, 후속적으로 500℃ 내지 600℃의 보다 낮은 제 2 시효 온도 범위에서 시효된다. 또한, 반드시 그런 것은 아니지만, 니켈-티타늄 합금은 제 1 시효 온도에서 2시간 이상, 제 2 시효 온도에서 2시간 이상 시효될 수 있다. 이미 논의한 바와 같이, 본 실시예에 따르면, 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안, 안정한 오스테나이트 변태 온도가 달성된다.

[0067] 또한 당업자는 니켈-티타늄 합금의 과잉 니켈 함량이 감소함에 따라, 니켈-풍부한 침전의 핵생성(nucleation) 추진력 또한 감소함을 이해할 것이다. 또한, 만약 원하는 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여, 합금이 합금의 고용선 온도 근처의 온도에서 열적으로 가공된다면, 니켈-풍부한 침전의 핵생성 속도 및 추진력은 열 가공을 하는 동안 꽤 낮을 것이다. 따라서 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 시간은 몇몇 상업적 적용에 필요한 시간보다 더 길 수 있다. 그러나 발명자는 두-단계 열 가공을 사용함에 의하여, 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 시간이 감소될 수 있음을 발견하였다. 보다 구체적으로는, 본원 발명의 특정 실시예에 따르면, 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 열 가공하는 단계는, 제 1 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효하는 단계와 후속적으로 제 2 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효하는 단계를 포함하며, 여기서, 제 1 시효 온도는 제 2 시효 온도보다 낮다.

[0068] 특정한 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 당업자는 과포화된 TiNi 상으로부터 니켈-풍부한 침전의 균질한 핵생성을 위한 추진력은 합금의 고용선 온도 이하로 합금의 온도를 감소시킴에 의하여, 즉, 합금의 고용선 온도 이하로 과냉(undercooling)시킴에 의하여 증가될 수 있음을 알고 있을 것이다. 그러므로 원하는 변태 온도를 달성하는데 필요한 시효 온도보다 더 낮은 제 1 시효 온도를 이용함으로써, 니켈-풍부한 침전의 핵생성 속도는 증가될 수 있다. 그러나 일단 핵이 제 1 시효 온도에서 생성되면, 니켈의 확산에 의한 침전의 증가는 시효 온도가 증가된다면 보다 빠르게 발생할 것이다. 따라서, 제 1 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효한 후, 니켈-티타늄 합금은 제 1 시효 온도보다 높은 제 2 시효 온도에서 시효된다. 보다 특히, 제 2 시효 온도는 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 도달되는 안정한 오스테나이트 변태 온도가 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일하도록 선택된다.

[0069] 제 2 시효 온도보다 더 낮은 제 1 시효 온도를 사용하는 두-단계 시효 가공을 사용함으로써, 원하는 오스테나이트 변태 온도와 본질적으로 동일한 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 총 시효 시간이 감소될 수 있음이 발견되었다. 본원 발명의 이러한 실시예에 따른 두-단계 시효 가공의 특정한 비-제한적 실시예에서, 니켈-티타늄 합금은 500℃ 내지 600℃ 범위의 제 1 시효 온도에서 등온적으로 시효되고, 후속적으로 600℃ 내지 800℃ 범위의 제 2 시효 온도에서 시효된다. 또한, 비록 반드시 그런 것은 아니지만, 니켈-티타늄 합금은 제 1 시효 온도에서 2시간 이상 및 제 2 시효 온도에서 2시간 이상 시효될 수 있다. 이미 논의한 바와 같이, 본 실시예에 따르면, 안정한 오스테나이트 변태 온도는 제 2 시효 온도에서 시효하는 동안 달성된다.

[0070] 이제 원하는 변태 온도 범위를 달성하기 위한 니켈-티타늄 합금 가공 방법을 논의할 것이다. 전술한 바와 같이, 형상 기억 합금의 유용성은 합금의 변태 온도 및 변태 온도 범위에 따라 달라진다. 여기서 사용되는, "변태 온도 범위"라는 용어는 주어진 합금에 대하여 주어진 상 변태를 위한 개시 및 완료 온도 사이의 차이를 말한다(즉, A_f-A_s 또는 M_s-M_f). 여기서 사용되는, "오스테나이트 변태 온도 범위"라는 용어는 주어진 합금에 대한 A_s 및 A_f 온도간의 차이를 말한다(즉, A_f-A_s). 또한, 변태 온도 범위에 관하여 여기서 사용되는, "본질적으로 동일한"이란 용어는 변태 온도 범위가 서로 10℃ 이내 또는 그 미만인 것을 의미한다. 그러므로 비록 꼭 그런 것은 아니지만, 서로 본질적으로 동일한 변태 온도 범위는 서로 동일할 수 있다.

[0071] 여기에 제한되는 것은 아니지만, 몇몇 적용에서는, 좁은 오스테나이트 변태 온도 범위가 바람직하다. 일반적으로 니켈-티타늄 합금의 초탄성 성질을 이용하는 적용, 예를 들어, 안테나 와이어 및 안경 프레임과 같은 적용에서는 좁은 오스테나이트 변태 온도 범위가 바람직하다. 그러나 다른 적용에서는, 넓은 오스테나이트 변태 온도 범위가 바람직하다. 일반적으로 상이한 온도에서 상이한 정도의 변태를 요하는, 예를 들어, 온도 작동기와 같은

적용에서는 넓은 오스테나이트 변태 온도 범위가 바람직하다.

- [0072] 다시 도 1을 보면, 이 도면의 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 시효 시간이 증가함에 따라, 55 at.% Ni 합금 및 52 at.% Ni 합금 모두에 대한 오스테나이트 변태 온도 범위는 감소한다. 예를 들어, 675℃에서 2시간 동안 52 at.% Ni 합금을 시효시킨 후, 합금은 약 18℃의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가지며, 6시간의 시효 후, 오스테나이트 변태 온도 범위는 약 11℃이다. 그러나 675℃에서 24시간 시효시킨 후에는, 52 at.% Ni 합금은 약 5℃ 미만의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다. 또한, 시효 시간이 24시간 이상으로 증가함에 따라, 이러한 오스테나이트 변태 온도 범위는 상당히 변화하지는 않는다. 유사하게, 55 at.% Ni 합금을 675℃에서 2시간 동안 시효시킨 후, 합금은 약 21℃의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가지며, 6 시간의 시효 후, 오스테나이트 변태 온도 범위는 약 13℃이다. 그러나 675℃에서 24시간 시효 후, 52 at.% Ni 합금은 약 5℃ 미만의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다. 또한, 시효 시간이 24시간 이상 증가함에 따라, 이러한 오스테나이트 변태 온도 범위는 상당히 변화하지는 않는다.
- [0073] 이제 도 4-6을 보면, 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금에 대하여 얻은 세 개의 도식적 시차 주사 열량계 ("DSC") 플롯이 도시되어 있다. 도 4의 DSC 플롯은 650℃에서 2시간 동안 등온적으로 시효된 55 원자%의 니켈 합금으로부터 얻었다. 도 5의 DSC 플롯은 55 원자%의 니켈 합금을 650℃에서 24시간 동안 등온적으로 시효시킨 후에 얻었으며, 도 6의 DSC 플롯은 55 원자%의 니켈 합금을 650℃에서 216시간 동안 등온적으로 시효시킨 후에 얻었다.
- [0074] 도 4를 보면, 일반적으로 (40)으로 지시되는 상위 피크는 합금을 냉각할 때 마르텐사이트계 변태가 일어나는 온도 범위를 나타낸다. 예를 들어, 도 4에서 일반적으로 지시되는 바와 같이, 마르텐사이트계 변태는 일반적으로 (42)로 지시되는 M_s 온도에서 개시되고, 일반적으로 (44)로 지시되는 M_f 온도에서 완료된다. 일반적으로 (45)로 지시되는 하위 피크는 합금을 가열할 때 오스테나이트계 변태가 발생하는 온도 범위를 나타낸다. 예를 들어, 도 4에 지시된 바와 같이, 오스테나이트 변태는 일반적으로 (47)로 지시되는 합금의 A_s 온도에서 개시되고, 일반적으로 (49)로 지시되는 합금의 A_f 온도에서 완료된다.
- [0075] 도 4-6의 DSC 플롯에서 볼 수 있는 바와 같이, 마르텐사이트 및 오스테나이트 변태 온도 범위 모두는 650℃에서 시효 시간이 증가함에 따라 좁아진다. 그러므로 예를 들어, 상위 피크(50)은 (도 5) 상위 피크 40 (도 4)보다 더 날카롭고 좁으며; 상위 피크(60)은 (도 6) 상위 피크 (40) 및 상위 피크 (50) 모두보다 더 날카롭고 좁다. 유사하게, 하위 피크(55)는 (도 5) 하위 피크(45) (도 4)보다 더 날카롭고 좁으며; 하위 피크(65)는 (도 6) 하위 피크(45) 및 하위 피크(55) 모두보다 더 날카롭고 좁다.
- [0076] 전술한 바와 같이, 특정 적용에서는 오스테나이트 변태 온도와 오스테나이트 변태 온도 범위를 좁은 간격으로 제어하는 것이 바람직하다. 그러므로 본원 발명의 특정 실시예는 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위를 달성하기 위하여 50 이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법을 제공한다. 보다 구체적으로는, 가공 방법은 니켈-티타늄 합금을 500℃ 내지 800℃ 범위의 온도의 가마에서 2 시간 이상 등온적으로 시효하는 단계를 포함하며, 여기서 등온적 시효 후, 니켈-티타늄 합금은 15℃ 이하의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다. 꼭 그런 것은 아니지만, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 시효 시간은 다른 것들 중에서도 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위에 따라, 3 시간 이상, 6 시간 이상, 24 시간 이상일 수 있다. 또한, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 등온적 시효 후 달성된 오스테나이트 변태 온도 범위는 부분적으로는 등온적 시효 조건에 따라 10℃ 이하, 6℃ 이하일 수 있다.
- [0077] 또한, 전술한 바와 같이, 니켈-티타늄 합금은 응고하는 동안 조성적으로 분리될 수 있다. 그러므로 본원 발명의 다양한 실시예는 또한 50이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 다양한 조성 구역을 포함한 니켈-티타늄 합금을 가공하여, 각각의 구역이 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위를 가지게 하는 가공 방법을 고려한다. 이러한 실시예에 따르면, 가공 방법은 각각의 니켈-티타늄 합금 구역의 TiNi 상에서 고용체 중의 니켈의 양을 조절하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 등온적으로 시효하는 단계를 포함하며, 여기서, 니켈-티타늄 합금의 등온적 시효 후, 각각의 니켈-티타늄 합금 구역은 15℃ 이하의 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다. 꼭 그런것은 아니지만, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 시효 시간은 다른 것들 중에서도 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위에 따라 2 시간 이상, 3 시간 이상, 6 시간 이상, 24 시간 이상일 수 있다. 또한, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 등온적 시효 후 달성된 오스테나이트 변태 온도 범위는 부분적으로는 등온적 시효 조건에 따라 10℃ 이하, 6℃ 이하일 수 있다.
- [0078] 이미 전술한 바와 같이, 특정 적용에서는 오스테나이트 변태 온도와 오스테나이트 변태 온도 범위를 넓은 간격

으로 제어하는 것이 바람직하다. 따라서 본원 발명의 특정 실시예는 원하는 오스테나이트 변태 온도 및 원하는 변태 온도 범위를 달성하기 위하여 50이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법을 제공한다. 보다 구체적으로는, 가공 방법은 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 제 1 시효 온도의 가마에서 니켈-티타늄 합금을 시효시키는 단계, 및 후속적으로 제 1 시효 온도보다 낮은 제 2 시효 온도에서 니켈-티타늄 합금을 시효시키는 단계를 포함하며, 여기서 니켈-티타늄 합금을 제 2 시효 온도에서 시효시킨 후, 니켈-티타늄 합금은 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위와 본질적으로 동일한 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다. 또한, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 제 2 시효 온도에서 시효할 때 달성되는 변태 온도 범위는 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효할 때 달성되는 오스테나이트 변태 온도보다 더 크다.

[0079] 본원 발명의 또다른 비-제한적 실시예에서, 원하는 변태 온도 범위를 달성하기 위하여 50이상 내지 55 원자%의 니켈을 포함하는 니켈-티타늄 합금을 가공하는 방법은 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하기 위하여 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도의 가마에서 시효시키는 단계, 및 후속적으로 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도보다 더 높은 제 2 시효 온도에서 시효시키는 단계를 포함하며, 여기서 제 2 시효 온도에서의 시효 후, 니켈-티타늄 합금은 원하는 오스테나이트 변태 온도 범위와 본질적으로 동일한 오스테나이트 변태 온도 범위를 가진다. 또한, 이러한 비-제한적 실시예에 따르면, 제 2 시효 온도에서 시효할 때 달성되는 변태 온도 범위는 니켈-티타늄 합금을 제 1 시효 온도에서 시효할 때 달성되는 오스테나이트 변태 온도보다 더 크다.

[0080] 이제 본원 발명의 다양한 실시예가 다음의 비-제한적 실시예에 의하여 설명될 것이다.

[0081] 실시예

[0082] 실시예 1

[0083] 두 가지 니켈-티타늄 합금, 대략 52 원자%의 니켈을 함유하는 합금 및 대략 55 원자%의 니켈을 함유하는 합금을 다음과 같이 준비한다. 각 합금에 대하여 필요한 순수한 니켈 및 티타늄 합금 첨가량을 계량하여, 진공 아크 재용융 가마에 넣었다. 이후 합금을 용융시키고 후속적으로 직사각형 널판으로 주조하였다. 주조 후, 입자 구조를 제련하기 위하여 각각의 니켈-티타늄 합금을 열간 가공하였다. 이후 시효 처리에 앞서 합금의 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f 모두)를 측정하였다. 그러나 합금이 조성적으로 분리되었기 때문에, 오스테나이트 변태 온도는 측정할 수 없었다. 그 후, 각각의 합금 샘플을 표 1의 시간 및 온도로 가마에서 등온적으로 시효시켰다.

[0084] 각각의 시효 시간 간격 후, 굽힘 자유 회복 테스트(bend free recovery test)를 사용하여 각 합금에 대한 오스테나이트 변태 온도를 다음과 같이 측정하였다. 테스트될 평평한 표본을 먼저 액체 질소에 담금으로써 약 -196°C (즉, 합금의 M_s 이하)의 온도로 냉각시켰다. 그 후, 맨드렐을 사용하여 표본을 전도된 "U"형상으로 변형시켜, 이것 또한 액체 질소에 담금으로써 냉각시켰다. 맨드렐의 직경은 다음 등식에 따라 선택되었다:

$$D_m = T / \varepsilon - T$$

[0086] 여기서, D_m 은 맨드렐 직경이고, T 는 표본의 두께이며, ε 은 원하는 % 변형, 여기서는 3%이다. 그 후, 전도된 "U"형상을 가지는 표본을 합금의 예상된 A_s 이하인 약 10°C 의 온도를 가지는 메탄올 및 액체 질소 배스(bath)안에서 선형 가변 차등 변압기 ("LVDT") 프로브 하에 직접 두었다. 이후 표본 및 LVDT 프로브를 함유하는 배스를 핫 플레이트를 사용하여 가열하였다. 배스에서 표본이 데워짐에 따라, 표본 온도가 합금의 A_s 온도에 도달하였을 때, 표본은 최초의 형상(즉, 평평한 형상)으로 다시 복귀하기 시작하였다. 처음의 평평한 형상으로의 복귀는 합금의 A_f 온도에서 완료되었다. 표본이 데워졌을 때, LVDT 프로브를 사용하여 표본의 상대적 변위에 해당하는 데이터를 수집하고, 데이터를 컴퓨터에 저장하였다. 이후 온도 대 변위 그래프를 플롯하고, 곡선의 대략의 변곡점에 기초하여 A_s 및 A_f 온도를 결정하였다. 특히, 그래프의 세 개 구역에 해당하는 세 개의 선형 회귀-맞춤선(linear regression-fit lines)의 교차점 - 즉, 변위 대 온도 그래프가 비교적 작은 기울기를 가지는 낮은 온도와 높은 온도 구역 및 그래프가 비교적 큰 기울기를 가지는 중간 구역-이 표본의 A_s 및 A_f 온도를 근사하는데 사용되었다.

표 1

등온적 시효 온도	시효 시간	52 at.% Ni			55 at.% Ni		
°C	시간	A _s	A _f	오스테나이트 변태 온도 범위	A _s	A _f	오스테나이트 변태 온도 범위
675	2	-49	-31	18	-22	-1	21
	6	-28	-17	11	-9	4	13
	24	-18	-14	4	-12	-9	3
	72	-26	-21	5	-20	-16	4
	216	-21	-17	4	-16	-11	5
650	2	-88	-56	32	-12	7	19
	6	-13	4	17	4	10	6
	24	0	5	5	5	7	2
	72	3	7	4	6	10	4
	216	10	12	2	11	17	6

표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 합금 중 하나를 24시간 동안 시효시킴에 의하여, 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f 모두)가 달성될 수 있다(즉, 675°C에서 24시간 시효 후 각 합금의 A_s 및 A_f는 니켈-티타늄 합금을 동일한 조건하에서 추가적인 8시간 동안 열 가공 하였을 때, 10°C 이상 편차를 보이지 않았다). 또한, 675°C에서 24시간 시효 후 달성되는 안정한 오스테나이트 변태 온도는 또한 니켈-티타늄 합금의 전체 조성과 무관하다. 즉, 합금을 675°C에서 24시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_s는 52 at.% Ni 합금의 A_s의 10°C 이내이며; 합금을 675°C에서 24시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_f는 52 at.% Ni 합금의 A_f의 10°C 이내이다. 675°C에서 72시간의 시효 후 관찰된 A_s 및 A_f의 감소는 전형적인 것이 아니며, 시효 동안 가마 온도내의 변동에 기여될 수 있는 것으로 생각된다.

비교하면, 비록 675°C에서 6시간 동안 시효시킨 후, 52 at.% Ni 합금의 A_s와 A_f 및 55 at.% Ni 합금의 A_s는 안정한 것으로 나타나지만, 오스테나이트 변태 온도는 전체 조성과 무관하다. 또한, 675°C에서 2시간 시효시킨 후, 두 개의 합금에 대한 오스테나이트 변태 온도는 안정하거나 전체 조성에 무관하지 않다.

또한 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f 모두)는 합금을 650°C에서 24시간 동안 시효시킴으로써 모든 합금에 대하여 달성될 수 있다 (즉, 650°C에서 약 24시간 시효 후 합금 각각의 A_s 및 A_f는 니켈-티타늄 합금을 동일한 조건하에서 추가적인 8시간 동안 열 가공하였을 때, 10°C 이상의 편차를 보이지 않는다). 또한, 650°C에서 24시간 시효 후 달성되는 안정한 오스테나이트 변태 온도는 또한 니켈-티타늄 합금의 전체 조성에 무관하다. 즉, 합금을 650°C에서 24시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_s는 52 at.% Ni 합금의 A_s의 10°C 이내이며; 합금을 650°C에서 24 시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_f는 52 at.% Ni 합금의 A_f의 10°C 이내이다.

비교하면, 비록 650°C에서 약 6시간 동안 합금을 시효시킨 후, 52 at.% Ni 합금의 A_f 및 55 at.% Ni 합금의 A_s 및 A_f는 안정한 것으로 나타나지만, 오스테나이트 변태가시 온도는 전체 조성에 무관하지 않다. 또한, 650°C에서 약 2시간 시효 후, 55 at.% Ni 합금의 A_f만이 안정한 것으로 나타나지만, 합금의 A_s 또는 A_f 어느 것도 합금의 전체 조성에 무관하지 않다.

여기에 제한되는 것은 아니지만, 시효 전 55 at.% Ni 합금의 TiNi 상에서 고용체 중의 최초의 니켈량은 52 at.% Ni 합금에 대한 최초의 양보다 650°C의 TiNi 상에서의 니켈의 고용 한도에 보다 가까웠던 것으로 생각된다. 그러므로 55 at.% 니켈 합금에 대하여 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 650°C에서의 시효 시간은 52 at.% Ni 합금에 대한 시효 시간 보다 적었다. 그러나 표 1에 나타난 바와 같이, 안정하고 전체 조성에 무관한 오스테나이트 변태 온도는 합금을 650°C에서 24시간 동안 시효 시킴에 의하여 달성될 수 있다. 그러므로 합금의 최초 상태에 관계없이 동일한 열 가공이 두 합금에 대하여 사용될 수 있다.

[0093] 또한, 표 1에 나타난 바와 같이, 니켈-티타늄 합금을 675℃에서 24시간 동안 시효시킨 후 달성되는 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f)는 니켈-티타늄 합금을 650℃에서 24시간 동안 시효시킨 후 달성되는 안정한 변태 온도보다 낮다. 비록 특정 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 이미 논의된 바와 같이, 이것은 650℃에서 보다 675℃에서 TiNi 상에서의 니켈에 대한 상이한 고용 한도에 기여될 수 있는 것으로 생각된다. 다시 말하면, 675℃의 TiNi 상에서 고용체 중에 니켈의 평형량을 가지는 니켈-티타늄 합금에 대한 특징적인 오스테나이트 변태 온도는 650℃의 TiNi 상에서 고용체 중에 니켈의 평형량을 가지는 니켈-티타늄 합금에 대한 특징적인 오스테나이트 변태 온도보다 낮다.

[0094] 더욱이, 표 1에 나타난 바와 같이, 오스테나이트 변태 온도 범위는 일반적으로 두 가지 합금 모두에 대해 주어진 시효 온도에서 시효 시간이 증가함에 따라 좁아지는 경향을 보인다.

[0095] 실시예 2

[0096] 상기 실시예 1에 따라 준비된 두 가지 합금의 또다른 샘플을 다음의 두-단계 시효 가공을 사용하여 시효시켰다. 합금을 약 675℃의 제 1 시효 온도에서 24시간 동안 시효시키고, 후속적으로 아래 표 2에 지시된 제 2 시효 온도에서 시효시켰다. 각각의 시효 시간 간격 후, 각 합금에 대한 오스테나이트 변태 온도를 실시예 2에 상기된 굽힘 자유 회복 테스트를 사용하여 측정하였다.

표 2

제2 시효 온도	시효 시간	52 at.% Ni			55 at.% Ni		
°C	시간	A_s	A_f	오스테나이트 변태 온도 범위	A_s	A_f	오스테나이트 변태 온도 범위
600	2	11	26	15	27	35	8
	6	19	31	12	33	37	4
	24	30	38	8	33	43	10
	72	35	39	4	36	48	12
	168	36	43	7	35	44	9
566	2	-2	10	12	33	44	11
	6	11	37	26	43	51	8
	24	45	58	13	57	62	5
	72	56	64	8	58	61	3
	168	58	64	6	57	62	5

[0097]

[0098] 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 합금 중 하나를 600℃의 제 2 시효 온도에서 24시간 동안 시효시킴으로써, 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f 모두)가 달성될 수 있다(즉, 600℃에서 24시간 시효시킨 후 각 합금의 A_s 및 A_f 는 니켈-티타늄 합금을 동일한 조건하에서 추가적인 8시간동안 열 가공하였을 때, 10℃ 이상의 편차를 보이지 않았다). 또한, 600℃의 제 2 시효 온도에서 24시간 시효 후 달성되는 안정한 오스테나이트 변태 온도는 니켈-티타늄 합금의 전체 조성에 무관하다. 즉, 합금을 600℃의 제 2 시효 온도에서 24시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_s 는 52 at.% Ni 합금의 A_s 의 10℃ 이내이며; 합금을 600℃의 제 2 시효 온도에서 24시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_f 는 52 at.% Ni 합금의 A_f 의 10℃ 이내이다.

[0099] 비교하면, 비록 합금을 600℃의 제 2 시효 온도에서 6시간 동안 시효시킨 후, 52 at.% Ni 합금의 A_f 및 55 at.% Ni 합금의 A_s 와 A_f 가 안정한 것으로 나타나지만, 오스테나이트 변태개시 온도는 전체 조성과 무관하지 않다. 또한, 600℃의 제 2 시효 온도에서 2시간 시효시킨 후, 52 at.% Ni 합금의 A_s 및 A_f 모두 안정하지 않으며, 오스테나이트 변태개시 온도는 전체 조성과 무관하지 않다.

[0100] 비록 여기에 제한되지는 않지만, 제 2 시효 온도에서의 시효 전 55 at.% Ni 합금에서 TiNi 상에서의 고용체 중의 니켈의 양은 52 at.% Ni 합금에 대한 니켈의 양 보다 600℃에서 TiNi 상에서의 니켈의 고용 한도에 보다 가까웠다고 생각된다. 그러므로 55 at.% 니켈 합금에 대하여 안정한 오스테나이트 변태 온도를 달성하는데 필요한 600℃에서의 시효 시간은 52 at.% Ni 합금에 대한 시효 시간 보다 적었다. 그러나 표 2에 나타난 바와 같이,

안정하고 전체 조성에 무관한 오스테나이트 변태 온도는 합금을 600℃에서 24시간 동안 시효시킴에 의하여 달성될 수 있다. 그러므로 합금의 최초 상태와 관계없이 모든 합금에 대하여 동일한 열 가공이 사용될 수 있다.

[0101] 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 566℃의 제 2 시효 온도에서 72시간 동안 합금 중 하나를 시효시킴에 의하여, 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f 모두)가 달성될 수 있다(즉, 566℃에서 72시간 시효시킨 후 각 합금의 A_s 및 A_f 는 니켈-티타늄 합금을 동일한 조건하에서 추가적 8시간 동안 열 가공하였을 때, 10℃ 이상 편차를 보이지 않는다). 또한, 566℃의 제 2 시효 온도에서 72시간 시효 후 달성되는 안정한 오스테나이트 변태 온도는 니켈-티타늄 합금의 전체 조성에 무관하다. 즉, 합금을 566℃의 제 2 시효 온도에서 72시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_s 는 52 at.% Ni 합금의 A_s 의 10℃ 이내이며; 합금을 566℃의 제 2 시효 온도에서 72시간 동안 열 가공한 후, 55 at.% Ni 합금의 A_f 는 52 at.% Ni 합금의 A_f 의 10℃ 이내이다.

[0102] 비교하면, 비록 566℃의 제 2 시효 온도에서 24시간 동안 합금을 시효시킨 후, 52 at.% Ni 합금의 A_f 및 55 at.% Ni 합금의 A_s 및 A_f 가 안정한 것으로 나타나지만, 오스테나이트 변태개시 온도는 전체 조성에 무관하지 않다. 또한, 566℃의 제 2 시효 온도에서 2 내지 6시간의 시효 후, 오스테나이트 변태 온도는 안정하거나 전체 조성에 무관하지 않다.

[0103] 또한, 표 2에 나타난 바와 같이, 니켈-티타늄 합금을 600℃에서 24시간동안 시효시킨 후 달성되는 안정한 오스테나이트 변태 온도(A_s 및 A_f)는 니켈-티타늄 합금을 566℃에서 24시간 동안 시효시킨 후 달성되는 안정한 변태 온도보다 낮다. 비록 특정 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 이미 논의한 바와 같이, 이것은 566℃에서 보다 600℃에서의 TiNi 상에서 니켈에 대한 상이한 고용 한도에 기여되는 것으로 생각된다. 다시 말하면, 600℃의 TiNi 상에서 고용체 내에 니켈의 평형량을 가지는 니켈-티타늄 합금에 대한 특징적인 오스테나이트 변태 온도는 566℃의 TiNi 상에서 고용체 내에 니켈의 평형량을 가지는 니켈-티타늄 합금의 특징적인 오스테나이트 변태 온도보다 낮다.

[0104] 더욱이, 표 2에 나타난 바와 같이, 오스테나이트 변태 온도 범위는 일반적으로 두 가지 합금 모두에 대하여 주어진 시효 온도에서 시효 시간이 증가함에 따라 좁아지는 경향을 보인다. 오스테나이트 변태 온도에 관하여 이미 논의한 바와 같이, 600℃에서 시효된 55 at.% Ni 합금에 대한 오스테나이트 변태 온도 범위의 비교적 작은 변동은, TiNi 상에서 고용체 내에 600℃에서 시효하기 전 고용 한도에 가까운 니켈의 양을 가지는 합금에 기여되는 것으로 생각된다.

산업상 이용 가능성

[0105] 본 설명은 본원 발명을 명확히 이해하는 것에 관계된 본원 발명의 양태를 설명하는 것으로 이해되어야 한다. 그러므로 당해 기술 분야의 당업자에게는 본원 발명의 특정 양태가 본원 발명의 설명을 단순화 시키기 위하여 제공되지 않은 본원 발명의 보다 나은 이해를 돕는 것이 아님이 자명할 것이다. 비록 본원 발명은 특정 실시예와 관련하여 기술되었지만, 전술한 설명을 고려할 때, 당해 기술 분야의 당업자는 본원 발명에 많은 변형 및 수정이 가해질 수 있음을 알고 있을 것이다. 이러한 본원 발명의 모든 변형 및 수정은 전술한 설명 및 다음의 청구항에 의하여 뒷받침된다.

도면의 간단한 설명

[0022] **도면의 간단한 설명**

[0023] 본원 발명의 다양한 실시예는 다음의 도면과 관련하여 읽을 때 보다 잘 이해될 수 있을 것이다:

[0024] 도 1은 두 가지 상이한 니켈-티타늄 합금에 대한 675℃에서의 시효 시간 대 오스테나이트 변태 온도의 도식적 그래프이다.

[0025] 도 2는 두 가지 상이한 니켈-티타늄 합금에 대한 시효 온도 대 안정한 오스테나이트 변태 온도의 도식적 그래프이다.

[0026] 도 3은 두 가지 상이한 니켈-티타늄 합금에 대한 566℃에서의 시효 시간 대 오스테나이트 변태 온도의 도식적 그래프이다.

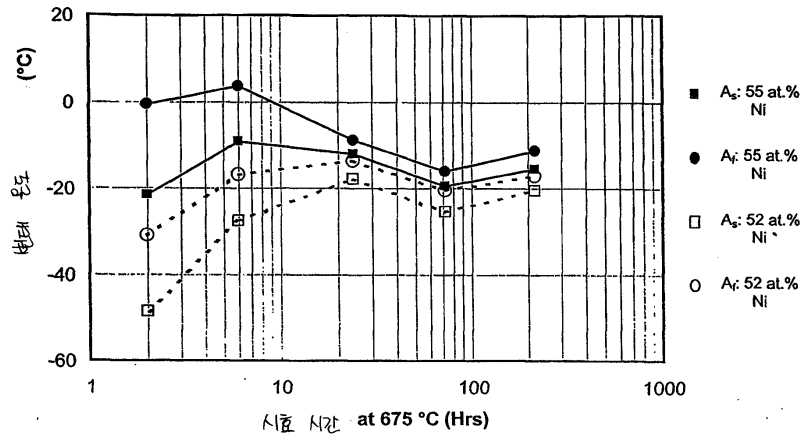
[0027] 도 4는 650℃에서 2시간 시효 후, 니켈-티타늄 합금의 시차 주사 열량계("DSC") 도식적 플롯이다.

[0028] 도 5는 650℃에서 24시간 시효 이후, 니켈-티타늄 합금의 도식적 DSC 플롯이다.

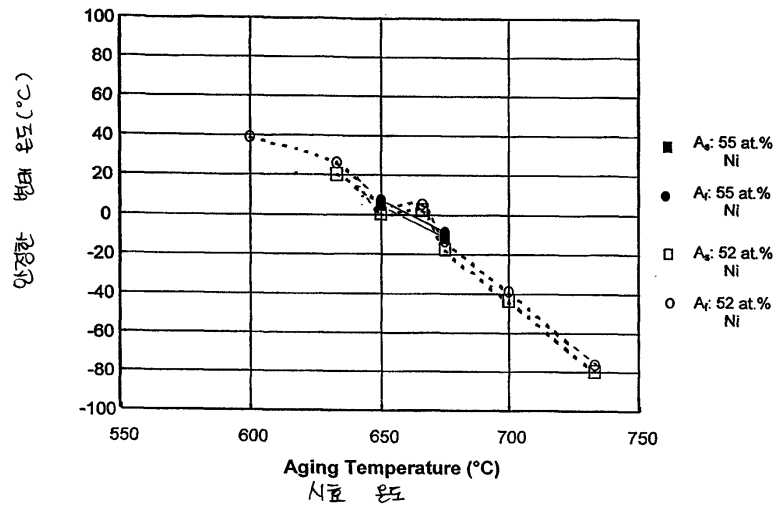
[0029] 도 6은 650℃에서 216시간 시효 이후, 니켈-티타늄 합금의 도식적 DSC 플롯이다.

도면

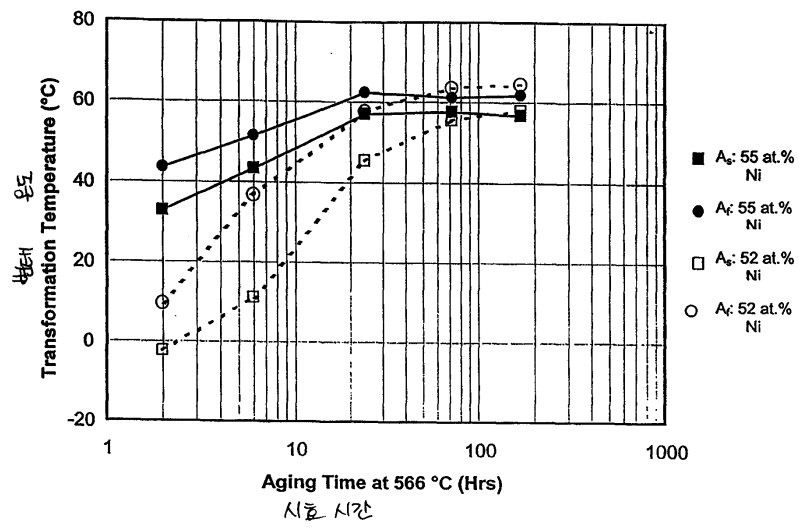
도면1



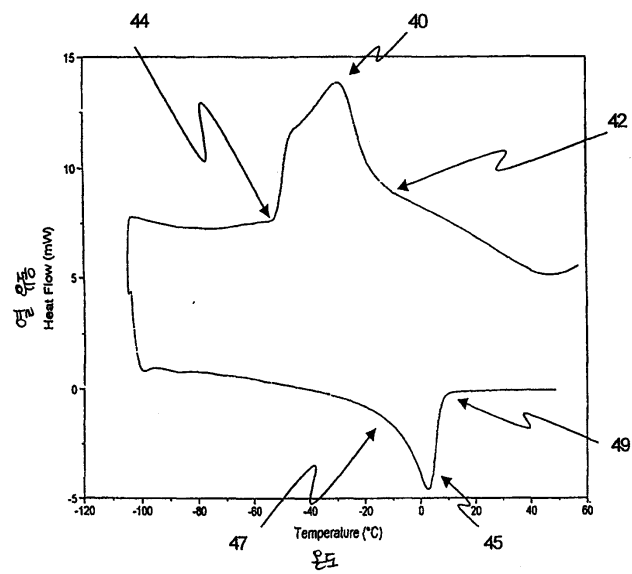
도면2



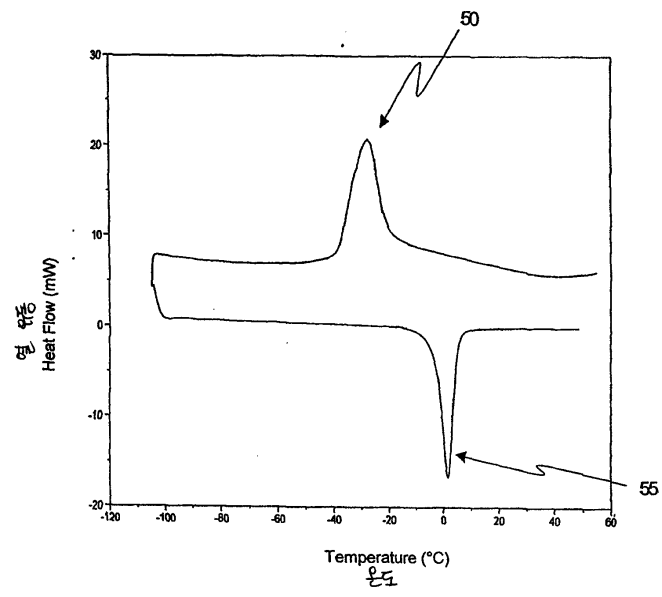
도면3



도면4



도면5



도면6

