



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0106940
(43) 공개일자 2023년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/03 (2023.01) C21D 8/02 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 1/03 (2013.01)
C21D 8/021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0002686
(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 진주초전푸르지
오1단지101동1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김수성

전체 청구항 수 : 총 5 항

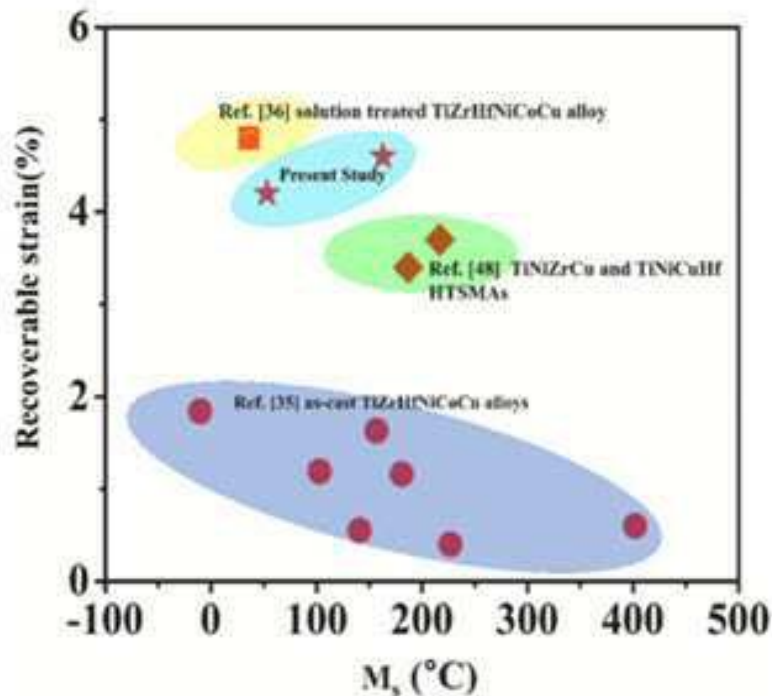
(54) 발명의 명칭 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 160 °C 이상이고, 198 °C 이상의 온도에서도 초탄성효과를 나타내는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법은, 순도 99.9 wt%의 Ti, Ni, Zr, Co, Cu와 순도 99.7 wt% Hf를
(뒷면에 계속)

대표도 - 도9



각각 칭량하여 Ar 분위기의 아크용융으로 합금을 제조하는 단계; 조성 균질성을 위해 7번 재용융하는 단계; 각각의 용융 후에 뒤집는 단계; 얻어진 합금 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 균질화처리하는 단계; 노에서 실온으로 냉각하는 단계; 냉각된 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr)에서 열처리(준용체화처리)하는 단계; 열처리(준용체화처리) 후, 잉곳을 얼음물에 담금질하는 단계; 산화층을 전해연마하여 제거하는 단계에 의해 제조된다.

본 발명의 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법은 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금에 있어서 전체 합금 원소에 대한 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 미르텐사이트 변태시작온도(Ms)가 160 °C 이상인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법은 상기 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 52.000 at% 이하이며, Ni의 원자비가 24.333 at% 이상이고, 25.000 at% 미만이며, Co의 원자비가 9.333 at% 이상이고, 10.000 at% 미만이며, Cu의 원자비가 14.333 at% 이상이고, 15.000 at% 미만이고, 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)가 160 °C 이상인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법은 상기 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 51.000 at% 보다 작고, Ni의 원자비가 24.667 at% 보다 크고, 25.000 at% 미만이며, Co의 원자비가 9.667 at% 보다 크고, 10.000 at% 미만이며, Cu의 원자비가 14.667 at% 보다 크고, 15.000 at% 미만이며, 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)가 160 °C 이상이고, 198 °C 이상의 온도에서 회복변형률이 4.2 % 이상인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법은 상기 균질화처리 온도가 00 °C 이상 00 °C 이하이고, 상기 균질화처리 시간이 00 시간 이상 00 시간 이하이며, 상기 열처리(준용체화처리) 온도가 950 °C 이상 1050 °C 이하이고, 상기 열처리(준용체화처리) 시간이 00 시간 이상 00 시간 이하인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C22C 14/00 (2013.01)

C22F 1/183 (2013.01)

C21D 2201/01 (2013.01)

검정기

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

(72) 발명자

오정석

경상남도 진주시 새평거리 75 (평거동, 평거휴먼시아4단지) 412동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135175
과제번호	2020R1A4A3079417
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실 개척형
연구과제명	통합소재설계법을 활용한 적층제조 기반 생체소재용 Ti 신소재 및 조형체 개발
기 여 율	80/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415162753
과제번호	10076358
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	7%급 초탄성 변형율을 갖는 고생체적합성 Ti-Z계 형상기억합금 및 3D 프린트용 구형

분말 제조기술개발

기 여 율	20/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2019.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법으로서,

순도 99.9 wt%의 Ti, Ni, Zr, Co, Cu와 순도 99.7 wt% Hf를 각각 칭량하여 Ar 분위기의 아크용융으로 합금을 제조하는 단계;

조성 균질성을 위해 7번 재용융하는 단계;

각각의 용융 후에 뒤집는 단계;

얻어진 합금 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 균질화처리하는 단계;

노에서 실온으로 냉각하는 단계;

냉각된 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 열처리(준용체화처리)하는 단계;

열처리(준용체화처리) 후, 잉곳을 열음물에 담금질하는 단계;

산화층을 전해연마하여 제거하는 단계를 포함하는,

고엔트로피 형상기억합금의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금의 전체 합금 원소에 대한 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)가 160 °C 이상인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금의 상기 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 52.000 at% 이하이며, Ni의 원자비가 24.333 at% 이상이고, 25.000 at% 미만이며, Co의 원자비가 9.333 at% 이상이고, 10.000 at% 미만이며, Cu의 원자비가 14.333 at% 이상이고, 15.000 at% 미만이며, 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)가 160 °C 이상인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금의 상기 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 51.000 at% 보다 작고, Ni의 원자비가 24.667 at% 보다 크고, 25.000 at% 미만이며, Co의 원자비가 9.667 at% 보다 크고, 10.000 at% 미만이며, Cu의 원자비가 14.667 at% 보다 크고, 15.000 at% 미만이며, 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)가 160 °C 이상이고, 198 °C 이상의 온도에서 회복변형률이 4.2 % 이상인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 균질화처리 온도는 1000 °C 이상 1200 °C 이하이고, 상기 균질화처리 시간은 24 시간 이상 48 시간 이하이며, 상기 열처리(준용체화처리) 온도는 950 °C 이상 1050 °C 이하이고, 상기 열처리(준용체화처리) 시간은 1 시간 이상 2 시간 이하인 것을 특징으로 하는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이고, $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서도 초탄성효과를 나타내는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 Ti-Ni 이원합금에, Pd, Pt 등의 고가 원소 대신, 비교적 저렴한 Hf, Zr 등의 원소를 첨가하여, 고온에서도 향상된 초탄성효과를 나타내는 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] Ti-Ni 합금에 세 번째 원소를 추가하는 것은 Ti-Ni 합금의 변태온도(TT)를 높이는 데 효과적인 것으로 알려져 있다. Ti-Ni 기반 고온형상기억합금(HTSMA)은 두 그룹이 개발되고 있다. 한 그룹에는 Ti-Ni-Pd, Ti-Ni-Pt 및 Ti-Ni-Au 합금이 포함된다. 이 그룹에서 Pd, Pt 및 Au는 고온형상기억합금(HTSMA)을 얻기 위해 Ti-Ni 합금에서 Ni을 대체한다. 다른 그룹에는 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금이 포함된다. 이 그룹에서 Hf과 Zr은 고온형상기억합금(HTSMA)을 얻기 위해 Ti-Ni 합금에서 Ti으로 대체된다. 전자 그룹 합금은 높은 변태온도(TT)와 우수한 가공성을 가지고 있으나, Pd, Pt 및 Au와 같은 고가의 재료를 포함한다는 점에서 단점이 있다. 상기 고가의 재료는 산업 응용 분야에서 형상기억합금(SMA)의 유용성에 큰 장애가 된다. 후자 그룹 합금은 높은 변태온도(TT)를 가지며 Hf 및 Zr과 같은 비교적 저렴한 재료를 포함하므로, 많은 관심을 받아 연구가 집중되어 왔다. 그러나 (Ti+Hf)이 풍부한 합금과 (Ti+Zr)이 풍부한 합금은 순환 안정성이 부족하고 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})이 낮으며 용체화처리 상태에서 초탄성효과(SE)가 좋지 않다는 단점이 있다.
- [0003] 용체화처리 후, 시효처리는 석출 경화를 통해 Ni이 풍부한 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금의 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 시효처리된, Ni이 풍부한 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금은 높은 변태온도(TT)와 함께 우수한 초탄성효과(SE) 및 형상기억효과(SME)를 보여, 석출물의 형성이 형상기억효과(SME) 및 초탄성효과(SE)를 개선하는데 유익하다는 것을 강력하게 시사하고, 이는 Ni이 풍부한 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금에서 우수한 형상기억효과(SME)와 초탄성효과(SE)를 얻기 위해 시효처리가 필요함을 의미한다.
- [0004] 최근 고엔트로피합금(HEA)이라고도 하는 다성분합금(MCA) 또는 다원소합금(MPEA)은 예측할 수 없는 현상과, 단일 고용체 형성, 탁월한 저온 연성, 강도와 연성의 훌륭한 조합과 같은 우수한 특성으로 주목받고 있다. 고엔트로피합금(HEA)의 이러한 특성은 높은 엔트로피 효과, 심각한 결정격자의 왜곡, 느린 확산 및 카테일 효과를 포함한 네 가지 기본 효과에 기인한다. 일반적으로 고엔트로피합금(HEA)은 원자 크기가 다른 여러 종류의 원소가 혼합되어 고용체 강화 효과가 크다. 따라서 고용체 강화 효과가 크면 고엔트로피합금(HEA)에서 우수한 초탄성효과를 나타내는 데 유용하다. 고엔트로피합금(HEA)은 Ti-Ni 형상기억합금(SMA)의 오스테나이트에 속하는 B2 유형과 같은 금속간 화합물로 얻을 수 있다. B2 유형의 고엔트로피합금(HEA)은 B2 오스테나이트에서 B19' 마르텐사이트로의 마르텐사이트 변태를 보여준다. 최근에 비특허문헌 1은 등원자 Ti-Ni 형상기억합금(SMA)에서 Hf과 Zr이 Ti을 대체하고 Co와 Cu가 Ni을 대체하는 B2 구조 TiZrHfNiCoCu 합금을 조사했다. $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 합금은 1.63 %의 회복변형률과 높은 마르텐사이트 변태시작온도(M_s : $157\text{ }^{\circ}\text{C}$)를 갖는 형상기억효과(SME)를 보여준다. $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 합금의 회복변형률은 Ti-Ni 이원 합금에 비해 매우 작다. 이는 균질화처리를 하지 않아, 합금의 미세조직이 불균일하기 때문이다. 비특허문헌 2는 균질화처리 후 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 합금의 형상기억효과(SME)를 조사했다. 그들은 4.8 %의 회복변형률을 얻었다고 보고했다. 그러나 균질화처리된 합금의 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)는 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 균질화처리 되지 않은 시편에 비해 매우 낮았다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) 'Directions for High-Temperature Shape Memory Alloys' Improvement: Straight Way to High-Entropy Materials?', G.S. Firstov, T.A. Kosorukova, Y.N. Koval, P.A. verhovlyuk, Shape Mem. Superelasticity 1 (2015)400-407.
- (비특허문헌 0002) 'Shape memory characteristics of $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ high entropy shape memory alloy', C.H. Chen, Y.I. Chen, Scr. Mater. 162(2019) 185-189.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 형상기억합금(SMA)은 형상기억효과(SME) 및 초탄성효과(SE)와 관련된 결합된 기능적 특성으로 인해 주목을 받고 있다. 이러한 기능적 특성으로 인해 형상기억합금(SMA)은 자동차, 항공 우주 및 생물 의학 산업 등에서 중요한 역할을 한다. 다양한 형상기억합금(SMA) 중에서 Ti-Ni 형상기억합금(SMA)은 우수한 형상기억특성과 연성을 가지며 다양한 의료 및 엔지니어링 응용 분야에 사용되어왔으나, 종래의 Ti-Ni 이원 합금의 마르텐사이트 변태시작 온도(M_s)는 100 °C 미만으로, 합금의 적용 범위를 극히 제한하고 있다. 작동온도가 100 °C보다 높은 항공우주 및 자동차 애플리케이션의 경우, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 높고, 또한 고온에서도 회복변형률이 높아 초탄성효과가 향상된 고온형상기억합금(HTSMA)의 개발이 절실히 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 작동온도가 100 °C보다 높은 항공우주 및 자동차 애플리케이션을 위해, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 높고, 또한 고온에서도 회복변형률이 높아 초탄성효과가 향상된 고온형상기억합금(HTSMA)의 특별한 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 상기 고엔트로피 형상기억합금은, 순도 99.9 wt%의 Ti, Ni, Zr, Co, Cu와 순도 99.7 wt% Hf를 각각 칭량하여 Ar 분위기에서 아크용융하는 단계;
- [0009] 조성 균질성을 위해 7번 재용융하는 단계;
- [0010] 각각의 용융 후에 뒤집는 단계;
- [0011] 얻어진 합금 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr) 중, 1000 °C 이상 1200 °C 이하의 온도에서 24 시간 이상 48 시간 이하의 시간 동안 균질화처리하는 단계;
- [0012] 노에서 실온으로 냉각하는 단계;
- [0013] 냉각된 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr) 중, 950 °C 이상 1050 °C 이하의 온도에서 1 시간 이상 2 시간 이하의 시간 동안 열처리(균용체화처리)하는 단계;
- [0014] 열처리(균용체화처리) 후, 잉곳을 얼음물에 담금질하는 단계;
- [0015] 산화층을 전해연마하여 제거하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 고엔트로피 형상기억합금은 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금에 있어서, 전체 합금 원소에 대한 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 160 °C 이상인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금에 있어서, 전체 합금 원소에 대한 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 52.000 at% 이하이며, Ni의 원자비가 24.333 at% 이상이고, 25.000 at% 미만이며, Co의 원자비가 9.333 at% 이상이고, 10.000 at% 미만이며, Cu의 원자비가 14.333 at% 이상이고, 15.000 at% 미만이고, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 160 °C 이상인 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu계 합금에 있어서, 전체 합금 원소에 대한 TiZrHf의 원자비가 50.000 at% 보다 크고, 51.000 at% 보다 작고, Ni의 원자비가 24.667 at% 보다 크고, 25.000 at% 미만이며, Co의 원자비가 9.667 at% 보다 크고, 10.000 at% 미만이며, Cu의 원자비가 14.667 at% 보다 크고, 15.000 at% 미만이며, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 160 °C 이상이고, 198 °C 이상의 온도에서 회복변형률이 4.2 % 이상인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 제조방법에 따르면, 비교적 저렴한 합금 원소로도 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 160 °C 이상으로 높고, 및/또는 탄성 회복률이 4.2 % 이상으로 높은 고엔트로피 형상기억합금을 얻을 수 있다.
- [0020] 본 발명에 제조방법에 따르면, 작동온도가 100 °C보다 높은 항공우주 및 자동차 애플리케이션에 적용 가능한 고엔트로피 형상기억합금을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1의, (a), (b), (c), (d)는 각각 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 합금의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, (e), (f)는 열처리(균용체화처리)된 52(TiZrHf) 합금의 매트릭스 M_1 , M_2 의 에너지분산분광(EDS) 프로파일이며, (e), (f)에 삽입된 표는 M_1 , M_2 의 화학 조성이다.
- 도 2는, 열처리(균용체화처리)된 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 합금의 시차주사열량(DSC) 커브이다.
- 도 3은, (TiZrHf)의 원자비와 마르텐사이트 변태시작온도와의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는, 열처리(균용체화처리)된 합금의 (TiZrHf)의 원자비에 따른 매트릭스 M_1 , M_2 에서의 Ti, Zr, Hf, Ni, Co, Cu 원자비의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 열처리(균용체화처리)된 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 합금의 X선 회절(XRD) 패턴이다. 도 6은, 열처리(균용체화처리)된 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 합금, Ti_2N , $TiNi_{50.8}$ 합금에서, 각 상의 격자상수와 전단각 γ 에 대한 B2 셀의 전단을 보여주는 다이어그램이다.
- 도 7은, Af에서 얻어진, 열처리(균용체화처리)된 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf) 합금의 텐사일 스트레스-스트레인 커브이다.
- 도 8은, 열처리(균용체화처리)된 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf) 합금의 총 회복변형률, 초탄성회복변형률, 탄성변형률을 각 사이클에 가해진 변형의 함수로 나타낸 그래프이다.
- 도 9는, 본 발명과 종래에 보고된, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)와 총 회복변형률과의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은, 열처리(균용체화처리)된 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf) 합금의 슬립에 대한 임계응력(σ_{CSS})을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 전술한 바와 같이, 작동온도가 100 °C보다 높은 형상기억합금의 애플리케이션을 위해 Ti-Ni 합금에 세 번째 원소를 추가하는 경우, Pd, Pt 및 Au 등을 추가하는 것은 우수한 가공성을 부여한다는 점에서 효과적이거나, 고가의 재료를 포함한다는 점에서 한계가 있다. 한편, Hf 및 Zr과 같은 재료를 추가하는 것은 비교적 저렴한 재료를 포함한다는 점에서 유용하나, 순환 안정성이 부족하고 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})이 낮으며 용체화처리 상태에서 초탄성효과(SE)가 좋지 않다는 단점이 있다.
- [0023] 용체화처리 후 시효처리는 석출 경화를 통해 Ni이 풍부한 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금의 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})을 향상시키는 것으로 알려져 있어, 석출물의 형성이 형상기억효과(SME) 및 초탄성효과(SE)를 개선하는데 유익하다.
- [0024] 고엔트로피합금(HEA)이라고도 하는 다성분합금(MCA) 또는 다원소합금(MPEA)은 원자 크기가 다른 여러 종류의 원소가 혼합되어 고용체경화효과가 커서 우수한 초탄성효과를 나타내는 데 유용할 것으로 기대된다. $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ 합금은 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 157 °C로 높으나, 회복변형률은 1.63 %로, Ti-Ni 이원 합금에 비해 매우 작다. 이는 균질화처리를 하지 않아 합금의 미세조직이 불균일하기 때문이다. 균질화처리된 $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ 합금의 회복변형률은 4.8 %로 높은 값을 나타내나, 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)는 36 °C로 균질화처리 되지 않은 시편에 비해 매우 낮았다.
- [0025] 본원의 발명자는 이러한 점에 착안하여, Ti-Ni 이원합금에 저가의 제3 재료인 Hf, Zr을 추가하고, 균질화처리 후 열처리(균용체화처리)를 통해 종래의 고엔트로피합금(HEA)보다 마르텐사이트 변태시작온도(M_s)가 높고, 형상기억효과(SME)와 초탄성효과(SE)가 우수한 고엔트로피 형상기억합금의 제조방법을 발명하기에 이르렀다.
- [0026] <실시 태양>
- [0027] 본 발명의 합금을 제조하기 위하여, 순수한 Ar 분위기에서 하기한 표 1의 조성(원자비)의 금속을 아르곤용하여, 합금 잉곳을 제조하였다. 조성의 균질성을 보장하기 위하여 잉곳을 뒤집어 적어도 7회 재용융시켰다.

표 1

[0028]

	Ti	Zr	Hf	Ni	Co	Cu
비교예 1	16.667	16.667	16.667	25.000	10.000	15.000
실시예 1	16.833	16.833	16.833	24.834	9.834	14.834
실시예 2	17.000	17.000	17.000	24.667	9.667	14.667
실시예 3	17.333	17.333	17.333	24.333	9.333	14.333

[0029]

Ti, Ni, Zr, Co, Cu의 순도는 99.9 wt%이고, Hf의 순도는 99.7 wt%이며, 각 합금의 공칭 조성은 $(\text{TiZrHf})_1\text{Ni}_{1.50}\text{Co}_{0.60}\text{Cu}_{0.90}$, $(\text{TiZrHf})_1\text{Ni}_{1.48}\text{Co}_{0.58}\text{Cu}_{0.88}$, $(\text{TiZrHf})_1\text{Ni}_{1.45}\text{Co}_{0.57}\text{Cu}_{0.86}$, $(\text{TiZrHf})_1\text{Ni}_{1.40}\text{Co}_{0.54}\text{Cu}_{0.82}$ 이다. 이하, 이들 합금을 각각 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf)로 표기한다. 순수한 티타늄 게터는 합금 잉곳을 녹이기 전에 녹였다. 아크용융 전후의 중량 손실은 무시할 정도로 작았다. 그 후 합금 잉곳을 진공(1.5×10^{-5} torr) 중, 1000 °C 이상 1200 °C 이하의 온도에서 24 시간 이상 48 시간 이하의 시간 동안 균질화처리하고 노에서 실온으로 냉각했다. 표본은 균질화처리된 잉곳에서 직접 절단한 다음 기계적으로 연마했다. 모든 시편은 950 °C 이상 1050 °C 이하의 온도에서 1 시간 이상 2 시간 이하의 시간 동안 진공(1.5×10^{-5} torr) 중에서 열처리(균용체화처리)되었고, 열음물에 담금질했다. 산화층은 90 %의 CH_3COOH 와 10 %의 HClO_4 용액으로 전해연마하여 제거하였다. 열처리(균용체화처리)된 시편의 위상 식별은 각도 범위 $2\theta = 30\text{--}65^\circ$ 에서 Cu K α 조사로 X선 회절(XRD)에 의해 수행되었다. 열처리(균용체화처리)된 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)에 의해 관찰되었다. 에너지분산분광(EDS) 분석을 사용하여 상의 화학 조성을 측정하였다. $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상의 부피 분율을 이미지 분석을 통해 조사하였다. 열처리(균용체화처리)된 시편을, 가열/냉각 속도가 10 °C/min인 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 상 변형 거동 및 변태온도(TT)를 조사하였다. 초탄성효과(SE)는 인장 모드에서 동적기계분석기(DMA)를 사용하여 역변태마무리온도(Af)에서 조사되었다. 시편의 Gage length는 5 mm이고 Strain rate는 1.67×10^{-4} /s이다. 동적기계분석기(DMA) 시편의 길이x폭x두께는 15x0.5x0.08 mm³ 이었다.

[0030]

<미세조직>

[0031]

도 1(a)-(d)는 열처리(균용체화처리)된 고엔트로피 형상기억합금의 후방 산란 전자 현미경 사진을 보여준다. 도 1(e) 및 (f)는 52(TiZrHf) 합금에서 M₁ 및 M₂ 영역의 에너지분산분광(EDS) 프로파일을 보여준다. 도 1(e) 및 도 1(f)에 삽입된 표는 M₁ 및 M₂ 영역의 화학 조성을 나타낸다. 도 1(a)-(d)에 보이는 바와 같이, 이미지에서 A, M, M₁(흰색 영역) 및 M₂(회색 영역)로 지정된 4개의 서로 다른 영역이 관찰된다. 에너지분산분광(EDS) 분석을 통해 A, M, M₁, M₂ 영역의 화학 조성을 측정하여 표 2에 나타내었다. 표 2에서 영역 A의 (Ti+Zr+Hf) 함량과 (Ni+Co+Cu) 함량의 비는 2 : 1에 가깝다. 따라서 A영역은 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상이라고 생각된다. 이미지 분석에서 측정한 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상의 면적분율은 (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 52.000 at%로 증가함에 따라 1.7 %에서 17.2 %로 증가함을 알 수 있다. 표 2에서 M, M₁, M₂ 영역의 (Ti+Zr+Hf) 함량과 (Ni+Co+Cu) 함량의 비는 1 : 1에 가깝다는 것을 알 수 있다. 따라서 M, M₁, M₂ 영역은 (TiZrHf)(NiCoCu)형 매트릭스로 인식된다. 도 1(a)에 보이는 바와 같이 50(TiZrHf) 합금에서는 단일 종류의 매트릭스(영역 M)만 관찰된다. (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 52.000 at%로 증가하면 매트릭스는 도 1(b)-(d)와 같이 두 개의 서로 다른 영역 M₁과 M₂로 구성된다. M₁ 영역의 (Ti+Zr+Hf) 함량과 (Ni+Co+Cu) 함량의 비율은 M₂ 영역의 각 함량의 비율과 유사하다. 그러나 도 1(e) 및 도 1(f)의 삽입된 표에서 볼 수 있듯이 M₁과 M₂ 영역에서의 원소 함량은 다르다. 불균일한 매트릭스는 낮은 열처리(균용체화처리) 온도에 기인한다.

표 2

[0032]

합금	상	원자비		(Ti+Zr+Hf):(Ni+Co+Cu)	(TiZrHf) ₂ (NiCoCu)의 면적비		
		Ti+Zr+Hf	Ni+Co+Cu				
		50(TiZrHf)	A	62.8	37.2	1.70 : 1.00	1.7
	M		47.0	53.0	1.00 : 1.13		
50.5(TiZrHf)	A	65.2	34.8	1.90 : 1.00	3.2		
	M ₁	49.4	50.6	1.00 : 1.02			
	M ₂	20.1	49.9	1.00 : 1.00			
	51(TiZrHf)	A	65.4	34.6	1.90 : 1.0	7.0	
	M ₁		48.0	52.0	1.00 : 1.08		
	M ₂		47.7	52.3	1.00 : 1.09		
		52(TiZrHf)	A	65.7	34.3	1.90 : 1.00	17.2
			M ₁	48.0	52.0	1.00 : 1.08	
			M ₂	47.8	52.2	1.00 : 1.09	

[0033]

<위상 변환 거동>

[0034]

도 2(a)-(d)는 열처리(준용체화처리)된 다성분 고엔트로피 형상기억합금의 시차주사열량(DSC) 곡선을 보여준다. 모든 샘플은 냉각 시 하나의 발열성 피크를 나타내고, 가열 시 흡열성 피크를 보여준다. 후술하겠지만, X선 회절(XRD)에 의하면 냉각 곡선의 발열성 피크는 B2-B19' 변환에 의한 것이고, 가열 곡선의 흡열 피크는 B19'-B2 변환에 의한 것으로 밝혀졌다. 시차주사열량(DSC) 곡선으로부터 마르텐사이트 변태시작온도(Ms), 마르텐사이트 변태종료온도(Mf), 역변태시작온도(As), 역변태종료온도(Af)를 측정하여 도 3에 나타냈다. 변태온도(TT)와 (TiZrHf) 함량 사이의 관계를 도 3에 나타냈고, (TiZrHf)의 함량이 증가함에 따라 변태온도(TT)가 증가함을 알 수 있다. 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 합금의 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)는 각각 53.5 °C, 161.0 °C, 169.0 °C, 182.2 °C이다. Ti-Ni 기반 합금의 매트릭스에서 Ti 대 Ni 비율의 작은 변화가 변태온도(TT)에 상당한 영향을 미친다는 것이 잘 알려져 있다. 즉, Ti-Ni 기반 합금의 매트릭스에서 Ni 함량이 약 0.1 at% 증가하면, 변태온도(TT)는 약 10 °C 정도 낮아진다. Ti-Ni 기반 합금의 변태온도(TT)는 또한 제3 원소를 추가함으로써 영향을 받는다. Ti-Ni 형상기억합금(SMA)에서 Hf 또는 Zr 함량이 10 at%에서 15 at%(Ti로 대체됨)로 증가하면 변태온도(TT)가 약 100 °C 증가한다는 것, Ti-Ni-Co 합금에서 Co 함량이 1 at% 증가할 때(Ni 대체) Ms, Mf, As 및 Af는 각각 약 42 °C, 49 °C, 33 °C 및 32 °C 감소한다는 것, Ti-Ni-Cu 합금에서 Cu 함량이 10 at%에서 12.5 at%(Ni로 대체됨)로 증가하면 B19-B19' 변태와 관련된 Ms, Mf, As 및 Af가 각각 약 12 °C, 9 °C, 12 °C 및 14 °C 감소한다는 것이 알려져 있다. 이상의 논리로부터 Ti-Ni계 합금의 변태온도(TT)는 Ti, Zr 및 Hf 함량이 증가함에 따라 증가하고 Ni, Co 및 Cu 함량이 감소함에 따라 증가하는 것으로 결론지어진다. 도 3 으로부터 (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 50.500 at%(영역 I)로 증가할 때, 변태온도(TT)가 급격히 증가함을 알 수 있다. (TiZrHf) 함량이 50.500 at%에서 52.000 at%(영역 II)로 추가 증가함에 따라 변태온도(TT)는 점차 적으로 증가한다. 영역 I에서 변태온도(TT)의 급격한 증가와 영역 II에서 변태온도(TT)의 점진적인 증가는 매트릭스 M, M₁ 및 M₂의 Ti, Zr, Hf, Ni, Co 및 Cu 함량의 변화에 기인한다. 에너지분산분광(EDS) 분석을 통해 매트릭스 M₁과 M₂의 Ti, Zr, Hf, Ni, Co, Cu 함량 변화를 측정하여 도 4에 나타냈다. 도 4는 매트릭스 M, M₁, M₂에서의 Ti, Zr, Hf, Ni, Co 및 Cu 함량과 합금의 (TiZrHf) 함량과의 관계를 나타낸다. 도 4에서 50(TiZrHf) 합금과

50.5(TiZrHf) 합금을 비교하면 후자 합금의 매트릭스(M_1 , M_2)의 Ti, Zr 및 Hf 함량이 도 4(a)에 보이는 바와 같이 전자의 합금보다 크다. 그러나 후자 합금의 매트릭스(M_1 , M_2)의 Ni 및 Co 함량은 도 4(b)에 보이는 바와 같이 전자보다 적었다. Cu 함량은 매트릭스 M_2 에서 감소하고 (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 50.500 at%로 증가함에 따라 매트릭스 M_1 에서 크게 변하지 않는다. (TiZrHf) 함량이 50.500 at%에서 52.000 at%로 증가함에 따라 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ti 및 Zr 함량과 매트릭스 M_2 의 Hf 함량은 감소하지만 매트릭스 M_1 의 Hf 함량은 도 4(a)에 보이는 바와 같이 증가한다. 도 4(b)로부터 (TiZrHf) 함량이 50.500 at%에서 51.000 at%로 증가할 때 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ni 및 Co 함량과 매트릭스 M_2 의 Cu 함량은 증가하지만 매트릭스 M_1 에서 Cu 함량은 감소한다. (TiZrHf) 함량이 51.000 at%에서 52.000 at%로 추가 증가함에 따라 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ni 및 Co 함량과 매트릭스 M_2 의 Cu 함량에 큰 변화가 관찰되지 않는다. 그러나 매트릭스 M_1 에서 Cu 함량은 감소한다.

[0035] 매트릭스에서 Ti, Zr, Hf, Ni, Co 및 Cu의 함량은 합금의 공칭 조성과 (TiZrHf)₂(NiCoCu)형 제2상의 면적분율에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다. (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 52.000 at%로 증가함에 따라 매트릭스의 Ti, Zr 및 Hf의 함량이 증가하고 매트릭스의 Ni, Co 및 Cu 함량이 감소한다(공칭 조성 효과). 표 2에 보이는 바와 같이 (TiZrHf)₂(NiCoCu)형 제2상의 면적분율은 (TiZrHf) 함량이 증가함에 따라 증가한다. 면적분율의 증가는 매트릭스 내에서 Ti, Zr 및 Hf 함량의 감소와 Ni, Co 및 Cu 함량의 증가를 유도하는 것으로 보인다 ((TiZrHf)₂(NiCoCu)형 상 효과). 영역 I에서 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ti, Zr 및 Hf 함량은 증가하고, Ni, Co 함량은 감소하며, 매트릭스 M_2 의 Cu 함량은 감소한다. 합금의 (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 50.500 at%로 증가하고 (TiZrHf)₂(NiCoCu)계 상의 면적분율이 약간(1.7 %에서 3.2 %로) 증가함을 고려할 때 영역 I에서는 공칭 조성 효과가 우세하다고 할 수 있다. 영역 II에서 합금의 (TiZrHf) 함량이 50.500 at%에서 52.000 at%로 증가에도 불구하고 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ti 및 Zr 함량, 매트릭스 M_2 의 Hf 함량이 감소하고, 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ni 및 Co 함량 및 M_2 의 Cu 함량이 증가하는 것은, (TiZrHf)₂(NiCoCu)형 상 효과가 영역 II에서 지배적임을 가리킨다. 표 2에 나타난 바와 같이 (TiZrHf)₂(NiCoCu) 형 상의 면적 분율은 3.2 %에서 17.2 %까지 크게 증가한다. (TiZrHf) 함량이 50.500 at%에서 52.000 at%로 증가함에 따라 매트릭스 M_1 에서 Hf 함량이 증가하고 Cu 함량이 감소하는 이유는 명확하지 않다. 위의 논의로부터 영역 I에서 변태온도(TT)의 급격한 증가는 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ti, Zr, Hf 함량의 증가와 Ni 및 Co 함량의 감소, 매트릭스 M_1 의 Cu 함량 감소에 기인한다는 것이 밝혀졌다. 영역 II에서 M_1 과 M_2 의 Ti 및 Zr 함량과 M_2 의 Hf 함량이 감소하는 것은 II 영역에서 변태온도(TT)가 감소한다는 것을 시사한다. 한편, 매트릭스 M_1 및 M_2 의 Ni 및 Co 함량과 매트릭스 M_2 의 Cu 함량이 영역 II에서 증가하는 것 역시 영역 II에서 변태온도(TT)가 감소함을 시사한다. 그러나 변태온도(TT)는 도 3에서 보이는 것과 같이 영역 II에서 점차적으로 증가한다. 이것은 아마도 매트릭스 M_1 에서 Hf 함량의 증가하고 Cu 함량의 감소하기 때문일 수 있다.

[0036] 냉각 및 가열 곡선의 피크 사이의 온도 차이와 변환 엔탈피(ΔH_{A-M} , ΔH_{M-A})로 정의되는 변환 히스테리시스(ΔT)를 도 2의 시차주사열량 곡선의 피크로부터 측정하여 표 3에 나타냈다. 표 3에서 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 고엔탈피 형상기억합금의 변환 히스테리시스는 32.3 °C와 44.5 °C 범위에 있음을 알 수 있다. Ti_{16.667}Zr_{16.667}Hf_{16.667}Ni₂₅Cu₂₅ 합금의 변환 히스테리시스(ΔT)는 약 90 °C인 것으로 보고된 반면, 본 발명의 50(TiZrHf) 합금(Ti_{16.667}Zr_{16.667}Hf_{16.667}Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 합금)의 변환 히스테리시스(ΔT)는 약 32 °C 이다. Ti-Ni-Zr-Co 합금에서 Co 함량이 0 at%에서 10 at%로 증가함에 따라 변환 히스테리시스(ΔT)가 약 50 °C에서 약 30 °C로 감소했다는 보고가 있다. 표 3으로부터 본 발명의 합금은 Co 함량이 증가함에 따라(9.333 at%에서 10.000 at%로) 변환 히스테리시스(ΔT)가 44.5 °C에서 32.8 °C로 감소함을 알 수 있다. 따라서 상세한 사항은 아직 밝혀지지 않았으나, 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 고엔탈피 형상기억합금의 변환 히스테리시스(ΔT) 감소는 아마도 Co의 추가로부터 기인한 것 같다. 변환 엔탈피(ΔH_{A-M} , ΔH_{M-A})는 표 3에 나타난 바와 같이 각각 4.4~8.5 J/g과 -6.2 ~ 9.6 J/g의 범위이고, 이는 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금과 비교하여 작은 값이다.

표 3

합금	ΔH_{A-M} (J/g)	(ΔH_{M-A} (J/g)	ΔT (°C)
50(TiZrHf)	4.4	-6.2	32.8

50.5(TiZrHf)	4.9	-6.9	32.3
51(TiZrHf)	7.1	-8.3	36.8
52(TiZrHf)	8.5	-9.6	44.5

[0038] <격자 상수>

[0039] 도 5(a)-(d)는 실온에서 얻은, 열처리(준용체화처리)된 다성분 고엔트로피 형상기억합금의 X선 회절(XRD) 패턴을 보여준다. 도 5(a)로부터 B2(Austenite) 모상, B19' 마르텐사이트 및 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상의 피크가 50(TiZrHf) 합금에서 관찰됨을 알 수 있다. 도 5(b)-(d)로부터 B19' 마르텐사이트와 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상의 피크가 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf), 52(TiZrHf) 합금에서 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 50(TiZrHf) 합금의 Mf가 실온보다 낮고 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 합금의 Mf가 실온보다 높은 도 3과 잘 일치한다. 도 5로부터 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ -형 제2상의 피크 강도는 (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 52.000 at%로 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 표 2의 결과와 잘 일치한다.

[0040] 다성분 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금은 표 4에 보이는 바와 같이 원자 크기가 다른 6가지 원소를 포함한다. 따라서 B2 모상, B19' 마르텐사이트 및 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상의 격자 상수는 Ti-Ni 이원 합금의 B2 모상, B19' 마르텐사이트 및 Ti_2Ni 제2상의 격자 상수와 다를 수 있다. 도 5에 보이는 X선 회절(XRD) 패턴으로부터, $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상(a1), B2 모상(a2) 및 B19' 마르텐사이트(a, b, c 및 β)의 격자 상수를 최소자승법으로 결정한 후 도 6(a)에 나타냈다. 도 6(a)로부터 β 를 제외한 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상과 B19' 마르텐사이트의 격자 상수는 (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 52.000 at%로 증가함에도 불구하고 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있다. (TiZrHf) 함량이 50.000 at%에서 52.000 at%로 증가함에 따라 β 는 103.2°에서 102.2°로 감소한다. 비교를 위해 Y. Kudoh(Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method, Acta Metall. 33(1985)2049-2056. 참조) 등에 의해 보고된 Ti-49.2Ni 이원 합금의 Ti_2Ni 제2상(a'1), B2 모상(a'2) 및 B19' 마르텐사이트(a', b', c' 및 β')의 격자 상수도 도 6(a)에 나타낸다. 도 6(a)로부터 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상, 50(TiZrHf), 50.5(TiZrHf), 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 B2 모상 및 B19' 마르텐사이트(격자 상수 b 제외)의 격자 상수가 Ti-49.2Ni 이원 합금의 격자 상수보다 크다. 격자 상수의 증가는 표 4에 나타난 바와 같이 Ti보다 큰 원자 반경을 갖는 Hf 및 Zr의 추가 및 Ni보다 큰 원자 반경을 갖는 Co 및 Cu의 추가에 기인한다.

[0041]

표 4

[0042]

원소	원자 반경(Å)
Ti	1.462
Zr	1.603
Hf	1.578
Ni	1.246
Co	1.251
Cu	1.278

[0043] <초탄성 속성 >

[0044] 다성분 고엔트로피 형상기억합금의 최대 초탄성회복변형률을 평가하기 위해 Af에서 반복 인장 시험을 수행했다. 각 사이클은 샘플이 파괴될 때까지 0.5 % 변형률 증가로 반복되었다. 도 7은 열처리(준용체화처리)된 다성분 고엔트로피 형상기억합금의 응력-변형률 곡선을 보여준다. 도의 숫자는 순환 숫자이다. 도 7(a)와 (b)에 보이는 바와 같이 각각 14번째와 16번째 사이클 후에 샘플이 파손되었다. 51(TiZrHf) 및 52(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금은 반복 인장 시험에 의한 초탄성회복변형률을 평가하기에는 너무 취성이었다. 합금의 취성은 표 2에 주어진 바와 같이 $(\text{TiZrHf})_2(\text{NiCoCu})$ 형 제2상의 높은 면적 분율에 기인한다. Ti_2Ni 형 제2상으로 인한 유사한 취성은 Ti-Ni-Hf 및 Ti-Ni-Zr 합금에서도 보고되었고, 이는 Ti-Ni 합금에서 Ti 대신 Hf 또는 Zr을 대체하여 취성

의 (Ti, Hf)₂Ni 또는 (Ti, Zr)₂Ni 상을 형성하기 때문이다.

[0045]

도 7(a) 및 (b)로부터 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금이 명확한 초탄성을 나타냄을 알 수 있다. 응력-변형률 곡선으로부터 탄성회복변형률(ϵ_E), 초탄성회복변형률(ϵ_{SE}) 및 제하(unloading) 시, 탄성회복변형률(ϵ_E)과 초탄성회복변형률(ϵ_{SE})을 합한 총 회복변형률(ϵ_T)을 각 사이클마다 측정했고, ϵ_E , ϵ_{SE} , ϵ_T 의 크기는 적용된 변형률의 함수로 도 8에 표시한다. ϵ_E , ϵ_{SE} 및 ϵ_T 는 도 7(a)의 마지막 주기의 그래프로 표시된다. 도 8(a)로부터 50(TiZrHf) 합금의 ϵ_T 와 ϵ_{SE} 는 가해진 변형률이 7 %까지 증가함에 따라 각각 4.6 %와 3.7 %까지 지속적으로 증가함을 알 수 있다. ϵ_E 는 적용된 변형률이 최대 6.5 %까지 증가하면 최대 1 %까지 증가한 다음 적용된 변형률이 최대 7 %까지 증가하면 0.9 %로 감소한다. 50.5(TiZrHf) 합금의 경우, 도 8(b)에 보이는 바와 같이 적용된 변형률이 8 %까지 증가함에 따라 ϵ_T 와 ϵ_{SE} 는 각각 4.2 %와 3.4 %까지 증가하였다. ϵ_E 는 적용된 변형률이 최대 7 %까지 증가하면 약 0.9 %까지 증가한 다음 적용된 변형률이 최대 8 %까지 증가하면 0.8 %로 감소한다. 도 9는 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금과 이전에 보고된, 마르텐사이트 변태시작온도(Ms)와 총 회복변형률 사이의 관계를 보여준다. 도 9로부터 본 발명의 TiNiZrHfNiCoCu 합금은 다른 TiZrHfNiCoCu 합금, TiNiCuHf 및 TiNiCuZr 고온형상기억합금(HTSMA)에 비해 높은 변태온도(TT)와 4 % 이상의 큰 회복변형률의, 좋은 조합을 보여준다. 도 6(a)의 격자 상수를 사용하면 최대 형상 기억 변형률(ϵ_{max})을 대략적으로 추정할 수 있다. 도 6(b)에 보이는 바와 같이, 격자 상수로 최대 B2(입방정)에서 B19' 마르텐사이트(단사정)로의 변형과 관련된 최대 변형 변형률을 정할 수 있다. 6(b)에서 γ 는 초탄성 변형의 상한(ϵ_{max})을 결정하는 전단각이다. ϵ_{max} 는 B19' 마르텐사이트(a, c 및)의 격자 상수와 전단각을 사용하여 식 (1)로 표현될 수 있다.

[0046]

$$\epsilon_{max} = \Delta l/l_0 \approx a \sin(\gamma)/c \quad (\gamma = \beta - 90^\circ) \quad (1)$$

[0047]

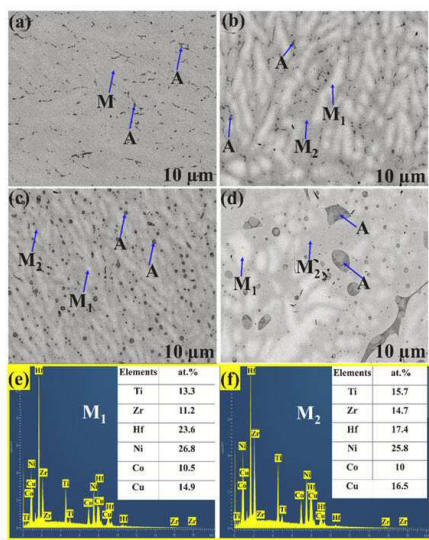
50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 계산된 ϵ_{max} 는 각각 14.5 %, 13.9 %이다. 도 8로부터 50(TiZrHf) 합금의 ϵ_{SE} 가 50.5(TiZrHf) 합금의 ϵ_{SE} 보다 큰 것을 알 수 있는데, 이는 50(TiZrHf) 합금의 ϵ_{max} 가 50.5(TiZrHf) 합금의 ϵ_{max} 보다 크기 때문이다. Y. Kudoh(Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method, Acta Metall. 33(1985)2049-2056. 참조) 등이 보고한 격자 상수를 사용하면 식 (1)로부터 Ti-49.2Ni 이원 합금의 ϵ_{max} 는 8.4 %가 된다. 계산된 결과를 고려할 때 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금은 Ti-49.2Ni 이원 합금에 비해 높은 ϵ_{SE} 를 나타낼 것으로 예상되지만 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 ϵ_{SE} 는 Ti-49.8Ni 및 Ti-50.9Ni 이원 합금의 그것 보다 훨씬 작다. 이는 Ti-49.8Ni 및 Ti-50.9 Ni 이원 합금이 열역학적으로 처리된 반면, 본 발명의 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금은 열처리(준용체화처리)되었기 때문이다.

[0048]

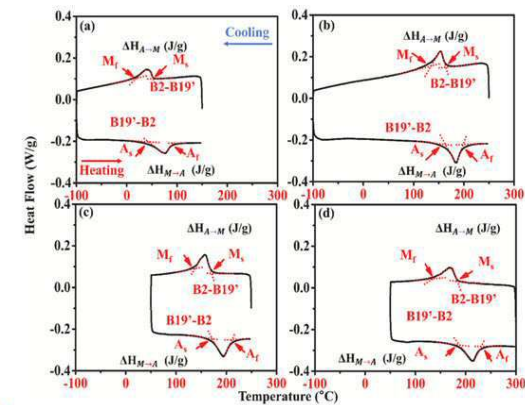
용체화처리된 등원자 Ti-Ni 합금은 Ni 함량에 관계없이 쉽게 슬립이 발생하고 초탄성을 거의 나타내지 않는다. 냉간 가공 후 어닐링, Ni이 풍부한 Ti-Ni 합금의 시효 및 결정립 크기 조질화는 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})(500 MPa 이상)의 현저한 증가를 유발하며 결과적으로 Ti-Ni 합금은 명확한 초탄성을 나타낸다는 것을 잘 보여준다. 도 7로부터 잔류변형률과 유동응력의 관계를 구하여 도 10에 나타냈다. 슬립에 대한 임계응력(σ_{CS})을 반복 시험 중에 유도되는 0.5 % 소성 변형률(ϵ_p)로 정의하면, 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})은 도 10(a)와 (b)에서 보이는 바와 같이 각각 361.8 MPa, 314.8 MPa로 측정된다. 도 9로부터 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})이 Ti-Ni 합금보다 훨씬 낮다는 것을 알 수 있다. 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})이 증가하면 ϵ_{SE} 가 증가한다. 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금은 슬립에 대해 임계응력(σ_{CSS})을 개선하기 위해 냉간 가공을 하기에는 너무 부서지기 쉽다. 따라서 본 발명의 ϵ_{SE} 는 계산된 ϵ_{max} 값보다 작다. 그러나 열처리(준용체화처리)된 50(TiZrHf) 및 50.5(TiZrHf) 고엔트로피 형상기억합금의 장점은 이러한 합금이 용체화처리된 Ti-Ni 합금에 비해 명확한 초탄성을 보인다는 것이다.

도면

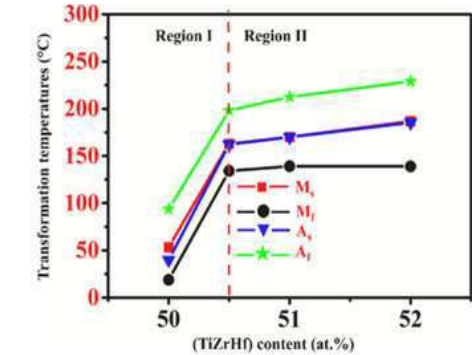
도면1



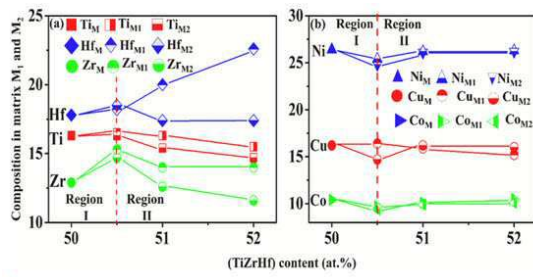
도면2



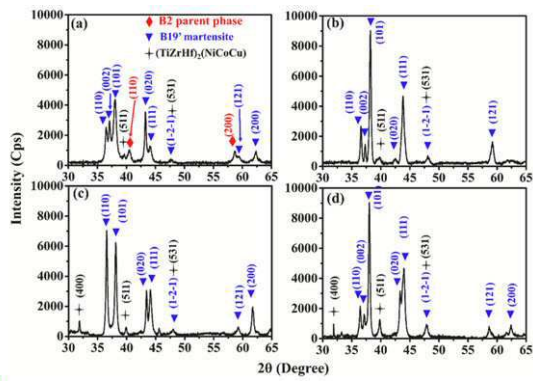
도면3



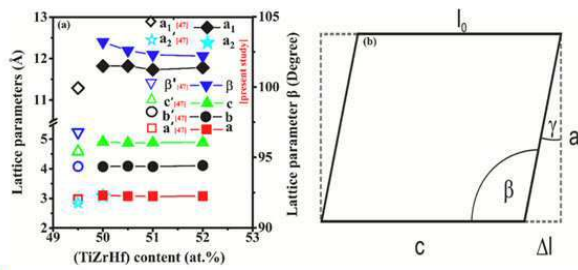
도면4



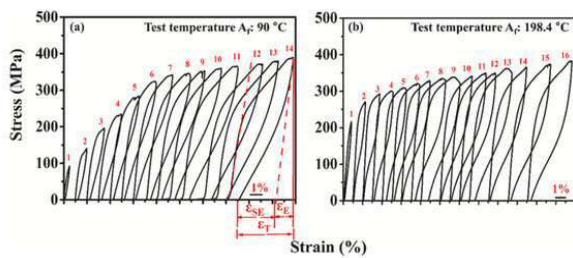
도면5



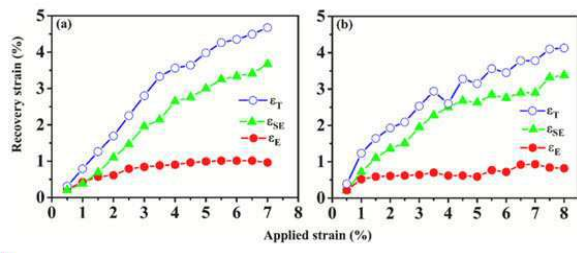
도면6



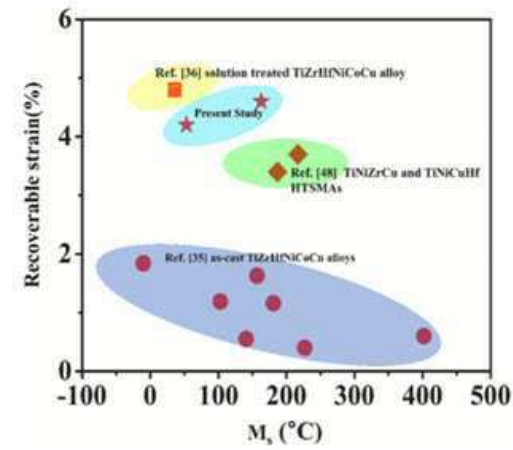
도면7



도면8



도면9



도면10

