



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 2월
석사학위논문

냉간압연에 의해 제조된 Ti-Ni계 합금 리본의 마르텐사이트 변태 및 형상기억 특성

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 록 형

냉간압연에 의해 제조된 Ti-Ni계 합금 리본의 마르텐사이트 변태 및 형상기억 특성

**Martensitic transformation and shape memory characteristics of Ti-Ni
based alloy ribbon fabricated by cold rolling**

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 록 형

냉간압연에 의해 제조된 Ti-Ni계 합금 리본의 마르텐사이트 변태 및 형상기억 특성

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2016년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 록 형

김록형의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위 원 조선대학교 교수 김정석 (인)

위 원 조선대학교 교수 장우양 (인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	xi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2. 1. Ti-Ni계 형상기억합금	3
2. 1. 1. Ti-Ni계 합금의 상태도	3
2. 1. 2. 변태온도에 미치는 합금조성의 영향	6
2. 1. 3. Ti-Ni계 합금의 결정구조와 마르텐사이트 변태	8
2. 1. 4. 형상기억 변태특성	12
2. 1. 5. 형상기억 특성	14
2. 1. 6. 반복 사용에 의한 특성변화	22
2. 1. 7. Ti-Ni계 합금의 형상기억효과 및 변태 의탄성의 온도 의존성	22
2. 1. 8. Ti-Ni 합금의 온도에 따른 변형특성	24
2. 2. 압연	26
2. 2. 1. 가공열처리 효과	26
2. 2. 2. 가공도에 따른 기계적 성질 변화	27
2. 2. 3. 압연이론	29
2. 2. 4. 변형저항과 마찰계수	31
제 3 장 실험 방법	36
3. 1. 시편	36

3. 2. 냉간압연	37
3. 3. 가공열처리(=어닐링)	39
3. 4. 시편절단 및 산세	40
3. 5. 마이크로비커스 경도시험	40
3. 6. DSC(Differential scanning calorimetry) 분석에 의한 변태온도 측정	40
3. 7. 인장시험	41
3. 8. 전해연마	41
3. 9. 미세조직 관찰	42
3. 10. X-선 회절분석	42
3. 11. 형상회복 특성평가	43
제 4 장 결과 및 고찰	44
4. 1. 원형선재의 냉간압연	44
4. 2. 어닐링온도에 따른 경도변화	61
4. 3. As-received 선재 및 리본의 열분석	64
4. 4. 어닐링 온도에 따른 상변태 특성	68
4. 5. 어닐링 온도에 따른 미세조직 변화	91
4. 6. 어닐링 온도에 따른 응력-변형률 곡선	110
4. 7. 가공도에 따른 X-선 회절분석	119
4. 8. 어닐링 온도에 따른 형상회복 특성평가	127
제 5 장 결 론	113
참 고 문 헌	136

LIST OF TABLES

Table 2.1	Precipitates in binary Ni-Ti alloy.	5
Table 2.2	Crystal characteristic of martensite in Ni-Ti alloy.	10
Table 2.3	Crystal structure of R(Trigonal), B2(Cubic), B19(Orthorhombic) and B19'(Monoclinic).	11
Table 2.4	Martensite transformation through dislocation and precipitation in matrix.	13
Table 2.5	Comparison of ribbon and thin film manufacturing process.	35
Table 3.1	The chemical composition, diameter and state of Ti-Ni shape memory alloy used in this study.	36
Table 4.1	Thickness reduction rate of diameter 100, 250, 300, 500 μ m according to initial annealing.	58
Table 4.2	Thickness reduction rate of diameter 100, 250, 300, 500 μ m according to rolling speed.	59
Table 4.3	Thickness reduction rate of diameter 100, 300 μ m according to rolling load.	60

LIST OF FIGURES

Fig. 2.1.	Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system.	4
Fig. 2.2.	The effect of Ni content.	6
Fig. 2.3.	The Ni-Ti phase diagram for near equiatomic.	7
Fig. 2.4.	Crystal structure of the CsCl-(β_1). (This structure can be regarded as an alternate stacking of atomic layers A_2 and B_2) (a) Unit cell. (b) Two kinds of (110) atomic layers.	10
Fig. 2.5.	Schematic illustration for various shape memory effect.	17
Fig. 2.6.	The shape memory effect is described with reference to a plot of electrical resistance vs. temperature from which the characteristic transformation temperature M_s , M_f , A_s , and A_f are determined.	17
Fig. 2.7.	The shape memory process is shown microscopically. austenite (a) is cooled to form twinned martensite (b) without undergoing a shape change, then is deformed by moving twin boundaries (c). Heating either state (b) of (c) will return the originally austenite structure and shape.	18
Fig. 2.8.	A simplified model of martensitic transformation.	18
Fig. 2.9.	The one way shape memory effect. The sample is deformed (A to B) and unloaded (B to C) at a temperature below M_f . The residual deformation is restored during heating to a temperature above A_f	19
Fig. 2.10.	The two way shape memory effect. A spontaneous shape change occurs during cooling to a temperature below M_f (A to B). This shape change is recovered during subsequent heating to a temperature above A_f (B to C).	19
Fig. 2.11.	The superelastic effect. The sample is strongly deformed at relatively low stresses (A to B) at a temperature above A_f . During subsequent unloading a complete shape recovery occurs (B to C).	20

Fig. 2.12. Hypothetical plot of property change vs. temperature for martensitic transformation occurring in a shape memory alloy. The parent phase (austenite) is represented by the square lattice, which upon martensitic transformation is distorted into the rhombic product phase (martensite). Characteristic temperatures are defined in the inset. 21

Fig. 2.13. Schematic diagram representing the region of shape memory effect and superelasticity in temperature-stress coordinates; (A) represents the critical stress for the case of a high critical stress and (B) represents the critical stress for a low critical stress. 23

Fig. 2.14. Classification of isothermal stress-strain characteristics of a Ti-Ni alloy, showing an R-phase and a martensitic phase transformation. 25

Fig. 2.15. Change of mechanical properties with cold working. 28

Fig. 2.16. Conceptual diagram of flat rolling process. 30

Fig. 2.17. Contact pressure distribution of roll through coefficient of friction. 32

Fig. 2.18. Contact pressure distribution of roll through reduction ratio (Thickness Reduction Ratio). 33

Fig. 2.19. Change of pressure curve through front tension and rear tension. 33

Fig. 2.20. Thickness control principle of material. 34

Fig. 3.1. 2 stage hot and cold rolling mill. 37

Fig. 3.2. Ti-Ni shape memory alloy wire rolled at a reduction rate of (a) 0, (b) 35, (c) 50, and (d) 65% cold-rolling at a rolling speed of 2 m/min. 38

Fig. 3.3. Vacuum tube furnace. 39

Fig. 3.4. Evaluation of recovery characteristic. 43

Fig. 4.1. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the degree of cold-rolling; (a) 35, (b) 50 and (c) 65%. 47

Fig. 4.2. Crack were show in Flexinol($\varnothing=500$) ribbon cold-rolled by 65%. 47

Fig. 4.3. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=100\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ wires. 48

Fig. 4.4. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=250\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ wires. 49

Fig. 4.5. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=300\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ wires. **50**

Fig. 4.6. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ wires. **51**

Fig. 4.7. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=100\mu\text{m}$) with the rolling speed. **52**

Fig. 4.8. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=250\mu\text{m}$) with the rolling speed. **53**

Fig. 4.9. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=300\mu\text{m}$) with the rolling speed. **54**

Fig. 4.10. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the rolling speed. **55**

Fig. 4.11. Change in thickness with diameter of Dynalloy($\varnothing=100\mu\text{m}$) with rolling load. **56**

Fig. 4.12. Change in thickness with diameter of Flexinol($\varnothing=300\mu\text{m}$) with rolling load. **57**

Fig. 4.13. Change in micro-vickers hardness number with reduction ratio; (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65%. **62**

Fig. 4.14. Change in hardness according to annealing temperature; 0, 35, 50 and 65% cold-rolled. **63**

Fig. 4.15. DSC thermogram of as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire. **64**

Fig. 4.16. DSC thermogram of the 35% cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon. **65**

Fig. 4.17. DSC thermogram of the 50% cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon. **66**

Fig. 4.18. DSC thermogram of the 65% cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon. **67**

Fig. 4.19. DSC thermograms of forward transformation for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250×30 , (d) 350×30 , (f) 450×30 and (h) $550^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ **71**

Fig. 4.20. DSC thermograms of reverse transformation for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250×30 , (d) 350×30 , (f) 450×30 and (h) $550^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ **72**

Fig. 4.21. DSC thermograms of forward transformation for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250×30 , (d) 350×30 , (f) 450×30 and (h) $550^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ **73**

Fig. 4.22. DSC thermograms of reverse transformation for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250×30 , (d) 350×30 , (f) 450×30 and (h) $550^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ **74**

Fig. 4.23. DSC thermograms of forward transformation for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550 $^{\circ}\text{C}$ x 30min. **75**

Fig. 4.24. DSC thermograms of reverse transformation for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550 $^{\circ}\text{C}$ x 30min. **76**

Fig. 4.25. DSC thermograms of forward transformation for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min. **77**

Fig. 4.26. DSC thermograms of reverse transformation for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min. **78**

Fig. 4.27. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature. **79**

Fig. 4.28. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature. **80**

Fig. 4.29. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature. **81**

Fig. 4.30. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **82**

Fig. 4.31. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **83**

Fig. 4.32. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **84**

Fig. 4.33. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **85**

Fig. 4.34. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **86**

Fig. 4.35. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **87**

- Fig. 4.36.** Change in M_s , M_f and M_p temperatures for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **88**
- Fig. 4.37.** Change in A_s , A_f and A_p temperatures for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **89**
- Fig. 4.38.** Change in R_s , R_f and R_p temperatures for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature. **90**
- Fig. 4.39.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) as-received wire, (b) 35, (c) 50, (d) 65 (center of sample), (e) 65 (Left side) and (f) 65% (Right side) cold-rolling. **96**
- Fig. 4.40.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) 35 (Center of sample), (b) 35 (Left side), (c) 35 (Right side) only cold-rolling and (d) 35 (Center of sample), (e) 35 (Left side), (f) 250°Cx30min annealing after 35% (Right side) cold-rolling. **97**
- Fig. 4.41.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (g) 35 (Center of sample), (h) 35 (Left side), (i) 350°Cx30min after 35 (Right side) cold-rolling and (j) 450°Cx30min annealing after 35 (Center of sample) cold-rolling and (k) 550°Cx30min annealing after 35% (Center of sample)cold-rolling and (l) as-received wire(Center of sample). **98**
- Fig. 4.42.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) 50 (Center of sample), (b) 50 (Left side), (c) 50 (Right side) only cold-rolling and (d) 50 (Center of sample), (e) 50 (Left side), (f) 250°Cx30min annealing after 50% (Right of sample) cold-rolling. **99**
- Fig. 4.43.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (g) 50 (Center of sample), (h) 50 (Left side), (i) 350°Cx30min after 50 (Right side) cold-rolling and (j) 450°Cx30min annealing after 50(Center of sample) cold-rolling and (k) 550°Cx30min annealing 50%(Center of sample) after cold-rolling. **100**
- Fig. 4.44.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) 65 (Center of sample), (b) 65 (Left side), (c) 65 (Right side) only cold-rolling and (d) 65 (Center of sample), (e) 65 (Left side), (f) 250°Cx30min annealing after 65% (Right side) cold-rolling. **101**

- Fig. 4.45.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (g) 65 (Center of sample), (h) 65 (Left side), (i) 350 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing after 65%(Right side) cold-rolling and (j) 65 (Center of sample), (k) 65 (Left side), (l) 450 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing after 65%(Right side) cold-rolling. **102**
- Fig. 4.46.** Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (m) 55 0 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing after 65%(Center of sample) cold-rolling. **103**
- Fig. 4.47.** Change in morphology of martensite with the ratio of cold-rolling; (a) As-received wire, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolling. **104**
- Fig. 4.48.** Change in morphology of martensite with the ratio of cold-rolling; (a) As-received wire, (b) 35, (c) 50 and (d) 65%; 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing after cold-rolling. **105**
- Fig. 4.49.** Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing; 0% as-received wire. **106**
- Fig. 4.50.** Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing; 35% cold-rolled. **107**
- Fig. 4.51.** Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing; 50% cold-rolled. **108**
- Fig. 4.52.** Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550 $^{\circ}\text{C}$ x30min annealing; 65% cold-rolled. **109**
- Fig. 4.53.** Schematic illustrations of nucleation for local strain band. (a) NiTi with processing texture. (b) NiTi with recrystallization texture. **114**
- Fig. 4.54.** Stress-strain curve of as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550 $^{\circ}\text{C}$ x 30min annealing. **115**
- Fig. 4.55.** Stress-strain curves of cold-rolled(35%) Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550 $^{\circ}\text{C}$ x 30min annealing. **116**

Fig. 4.56. Stress-strain curves of cold-rolled(50%) Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x 30min annealing. **117**

Fig. 4.57. Stress-strain curves of cold-rolled(65%) Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x 30min annealing. **118**

Fig. 4.58. X-ray diffraction patterns of as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the ratio of cold rolling; (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled. **122**

Fig. 4.59. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at 250°Cx30min Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled. **123**

Fig. 4.60. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at 350°Cx30min Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled. **124**

Fig. 4.61. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at 450°Cx30min Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled. **125**

Fig. 4.62. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at 550°Cx30min Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled. **126**

Fig. 4.63. Change in recovery rate of 0% cold-rolling according to annealing temperature. **129**

Fig. 4.64. Change in recovery rate of 35% cold-rolling according to annealing temperature. **130**

Fig. 4.65. Change in recovery rate of 50% cold-rolling according to annealing temperature. **131**

Fig. 4.66. Change in recovery rate of 65% cold-rolling according to annealing temperature. **132**

Abstract

Martensitic transformation and shape memory characteristics of Ti-Ni based alloy ribbon fabricated by cold rolling

By Rok-Hyeong Kim

Advisor: Prof. Woo-Yang Jang, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering,
Graduate School of Chosun University

Recently, Ni-rich Ti-Ni binary alloy has been widely used as an actuator in automobile and medical industries. In this study, this binary alloy was cold-rolled and annealed at the temperatures, 250, 350, 450 and 550°C to evaluate mechanical property, microstructural change, martensite transformation and shape memory effect.

(1) The hardness value of the ribbon rolled to 65% was 325.6 Hv, and the hardness value of the as-received wire was 211Hv. As the degree of processing increased, the hardness value increased. Also as the annealing temperature increased, the hardness value decreased.

(2) In the rolled ribbons, $B2 \rightarrow R\text{-phase} \rightarrow B19'$ forward transformation during cooling and $B19' \rightarrow B2$ reverse transformation during heating did not appear. But as the annealing temperature increased, $B2 \rightarrow R\text{ phase} \rightarrow B19'$ and $B19' \rightarrow B2$ transformations appeared, and R-phase disappears and $B2 \leftrightarrow B19'$ transformations appeared.

(3) The as-received wire does not appear deformation band and the deformation band was most prominent at 65%. The shape of the deformation band was appeared to difference according to the degree of processing. Also as the annealing temperature

increased, the deformation band disappeared and the ribbon with the 65% processing degree had a residual deformation band.

(4) The martensite plate of the processed ribbon was finer than the as-received wire martensite plate. The martensite structure with the degree of processing of 65% was the finest, and the martensite structure was observed as the annealing temperature increased.

(5) In as-received wire, R-phase \rightarrow B19' martensite transformation occurred even without annealing. But phase transformation characteristic did not appear in the rolled ribbon. In Ribbon with the degree of processing 50 and 65%, R phase rearrangement \rightarrow R phase \rightarrow B19' martensite transformation was occurred at 350°C. As the annealing temperature increased, the R \rightarrow B19' transformation appeared, and the elongation increased and the ultimate tensile strength decreased.

(6) As the degree of processing increases, the diffraction peaks of martensite and austenite become broad and the intensity of the peaks decreases. But as the annealing temperature increases, the intensity of the diffraction peaks of the R phase (11·2) and (33·0) and the (110) plane of B2 is increased and the diffraction peak having the degree of processing of 65% is the largest. Also at an annealing temperature of 550°C diffraction appeared on all sides.

(7) As-received wire showed the best shape recovery rate of 100% when they were not annealed. 35% was appeared 100% shape recovery rate at 250°C. And as the degree of processing increased, the shape recovery rate of 100% was appeared at 350°C. But as the annealing temperature was increased, the shape recovery rate decreased.

제 1 장 서론

열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 Ti-Ni-X계 합금은 모상 ↔ 마르텐사이트 변태에 의해 형상기억효과(Shape memory effect) 또는 초탄성효과(Superelasticity effect)를 나타내며 기계, 전기전자 및 의료분야에서 형상기억 액츄에이터로 사용되고 있다 [1-2]. 형상기억 액츄에이터는 기존의 모터 또는 유공압에 의해 작동되는 액츄에이터에 비해서 신뢰성, 큰 스트로크, 간단한 메카니즘, 무소음, 무중력상태에서의 동작가능 또는 큰 출력/무게비 등과 같은 장점을 가지고 있다. 이러한 특성을 갖는 형상기억소자는 기존의 액츄에이터와는 용도가 다른 마이크로 로봇, 반도체 제조공정, 자동차, 항공기 및 우주선 등에 온도감지소자 및 정밀 액츄에이터 부품으로 응용되고 있다. 현재 형상기억 액츄에이터로서 실용화되고 있는 합금은 주로 금속간화합물인 Ni-Ti-X계 합금(일명 Nitinol)으로서 선재 또는 판재형상의 형상기억합금을 판 스프링 또는 코일 스프링의 형태로 형상기억 처리하여 액츄에이터로 사용한다.

그러나 선재 또는 판재형상의 니티놀의 경우 기억처리 시 변형량이 크고 형상 회복 시 회복량이 리본에 비해 상대적으로 적고 냉각·가열속도가 크지 않기 때문에 응답속도도 늦어 응용에 많은 제한을 받게 된다. 이러한 선재 또는 판재형상의 형상기억합금의 단점을 보완하기 위해서는 형상기억소자의 리본 또는 박막의 제조 기술이 선행되어야 하며, 형상기억리본에 대한 제 특성에 대한 자료가 확보되어야 한다.

Bulk 또는 용융상태로부터 형상기억리본/박막을 제조하기 위해서는 냉간압연, melt-spinning(용탕회전) 또는 ion-sputtering(이온증착)법 등이 제안되고 있으나 melt-spinning 또는 ion-sputtering법의 경우 리본/박막 제조공정 중 회복온도에 민감하게 영향을 미치는 합금조성이 변하고 치수의 균일성을 확보하기가 어렵다.

반면에 냉간압연에 의한 형상기억합금 리본의 제조는 인발된 선재를 압연하기 때문에 리본 제조공정 중에 합금 조성의 변화나 편석과 같은 문제점이 발생하지 않고 적절한 압연공정의 제어에 의해 치수의 정밀도를 높일 수 있으며 연속적으로 대량 생산이 가능하다. 그러나 Ti-Ni 합금은 동선과는 다르게 금속간화합물로서 난가공성이며 특히 일반금속재료의 변형기구와는 다른 응력-변형률거동(Twin-Detwin 또는 의탄성)을 보이기 때문에 냉간압연에 의한 Ti-Ni계 형상기억합금 리본의 제조에는 많은 압연 가공기술과 열처리기술의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 Ti-Ni 합금선재

를 각각 35, 50 및 65%의 압하율로 냉간압연하여 리본으로 제작한 뒤, 가공열처리에 따른 기계적 성질, 미세조직 변화, 마르텐사이트 변태 및 형상회복 특성에 대하여 연구하였다.

제 2 장 이론적 배경

2. 1. Ti-Ni계 형상기억합금

2. 1. 1. Ti-Ni계 합금의 상태도

Ni-Ti계 형상기억합금은 비확산형 변태인 $B2 \rightarrow B19'$ 변태, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ 변태 또는 $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 변태에 의해 형상기억효과(Shape memory effect) 또는 초탄성효과(Superelasticity effect)를 나타낸다[3-5]. 그러나 금속간화합물로 이루어진 Ti-Ni계 합금상태도에서는 많은 종류의 금속간화합물이 존재하며 금속간화합물의 출현 및 소멸은 확산형 변태기구에 따른다. Fig. 2.1의 Ti-Ni계 합금의 상태도를 보면 Ti이 풍부한 쪽의 Ti-Ni 경계선은 거의 수직에 가까운 형태로 보이고 Ni이 풍부한 쪽의 경계선은 온도가 낮아질수록 크게 감소하여 600°C에 이르르면 용해도는 무시할 정도로 작아지며 TiNi 금속간화합물은 등원자 조성으로만 존재한다.

확산형 변태는 $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ 의 순서로 진행되며 Ti_3Ni_4 와 Ti_2Ni_3 는 중간상이고 $TiNi_3$ 는 평형상이다[6]. TiNi는 $B2(CsCl)$ 형태의 규칙구조, Ti_2Ni 는 $Fd3m$ 그룹에 속하는 입방체(Cubic)이며, $TiNi_3$ 는 DO_{24} (Hexagonal) 형태의 규칙구조이다. Ti_3Ni_4 는 $R3$ 그룹에 속하는 능면체(Rhombohedral)이며 형상기억과 관련하여 매우 중요한 상이다. Table 2.1은 Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들의 특성을 나타낸 것이다. Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들은 주로 TiNi, Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$ 및 Ti_2Ni 금속간화합물들로서 등원자 조성인 TiNi 이외에 결정구조가 서로 다른 Ni 과잉 및 Ti 과잉 석출물들이 존재한다.

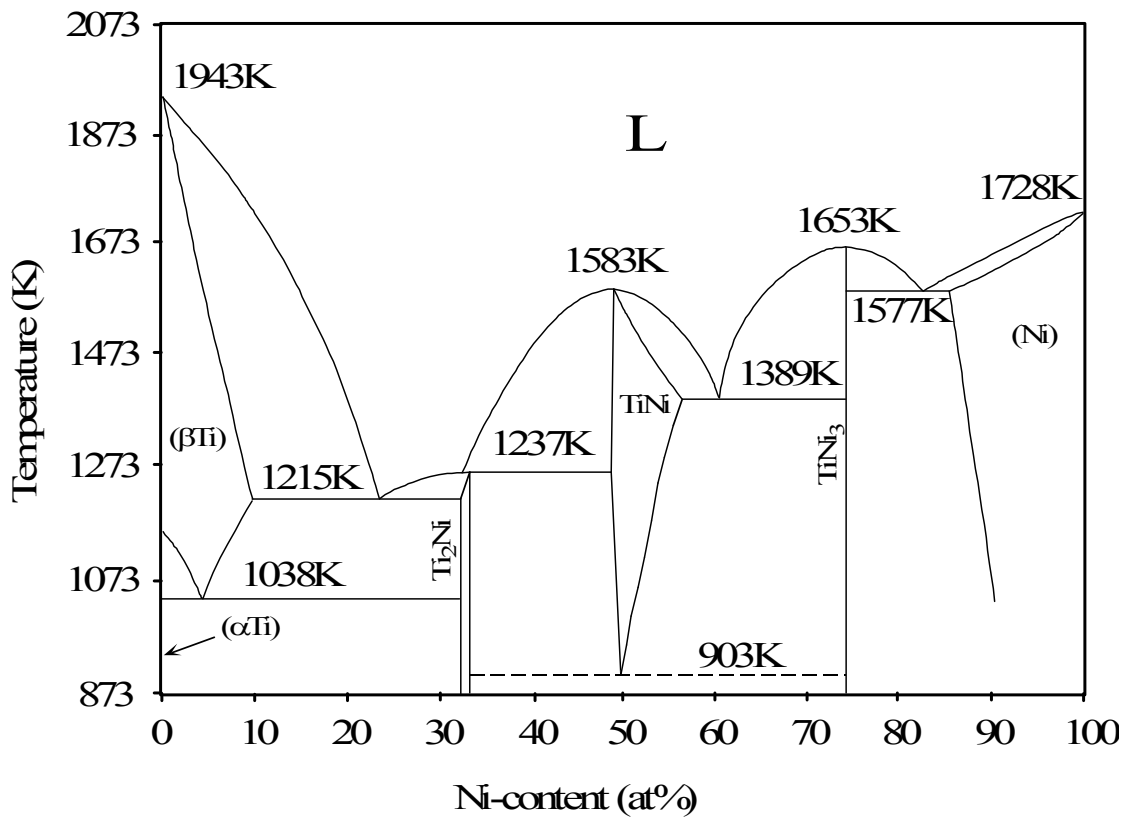


Fig. 2.1. Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system⁷⁾.

Table 2.1. Precipitates in binary Ni-Ti alloy⁶⁾

	Crystal structure	Spacing Group	Lattice parameter	Orientation relationship between precipitates and B2
TiNi	B2 (CsCl type)		a=0.3015nm	
Ti ₃ Ni ₄	Rhombohedral	R3	a=0.67nm, a=113.8°	V1 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-321] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2} V2 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-312] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni ₃	Orthorhombic (lower temp.)	Bbmm	a=0.4398nm b=0.4370nm c=1.3544nm	[501] _{Ti₂Ni₃} [111] _{B2}
	Tetragonal (higher temp.)	I4/mmm	a=0.3095nm c=1.3585nm	
TiNi ₃	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	a=0.51nm c=0.831nm	(0001) _{TiNi₃} (110) _{B2} [10-10] _{TiNi₃} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni	Cubic	Fd3m	a=1.1278nm	(440) _{Ti₂Ni} (110) _{B2}

2. 1. 2. 변태온도에 미치는 합금조성의 영향

Fig. 2.2는 Ni의 원자량에 따른 M_s 온도변화를 나타낸 것이다. Ni의 원자량이 증가하면 증가할수록 M_s 온도는 급격히 저하한다. Fig. 2.3에서 보는 것처럼, Ni은 450°C 이상에서 TiNi 화합물에 고용되기 시작하며 온도가 상승함에 따라 급격히 증가한다. Ni-rich의 경우에는 열처리 온도 및 시간에 따라 변태온도가 변하지만, Ti는 TiNi 화합물에 고용되지 않는다. Ti-rich의 경우 응고 시 Ti_2Ni 로 정출되어 실제 matrix에는 TiNi가 등원자 조성인 50:50이 된다. 이러한 이유로 과잉 Ti의 경우에는 변태온도에 영향이 없다[8].

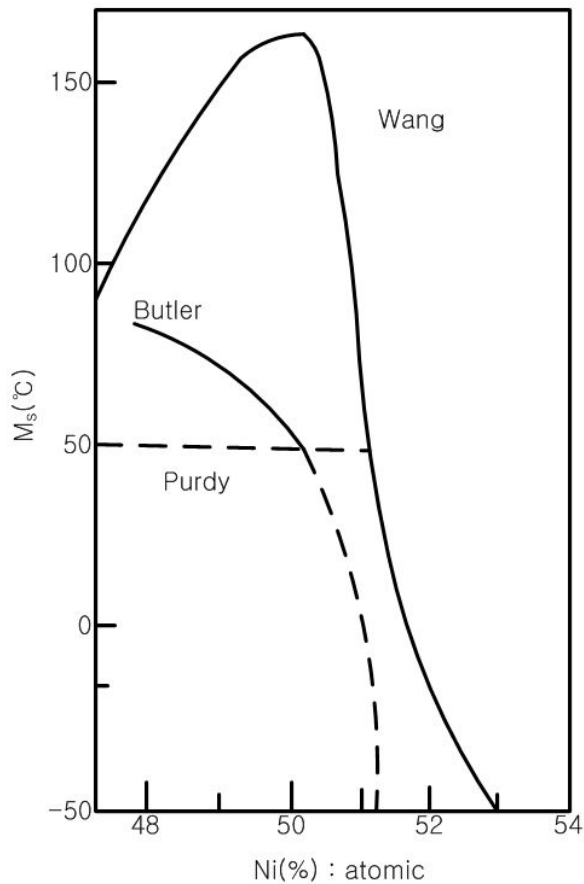


Fig. 2.2. The effect of Ni content⁸⁾.

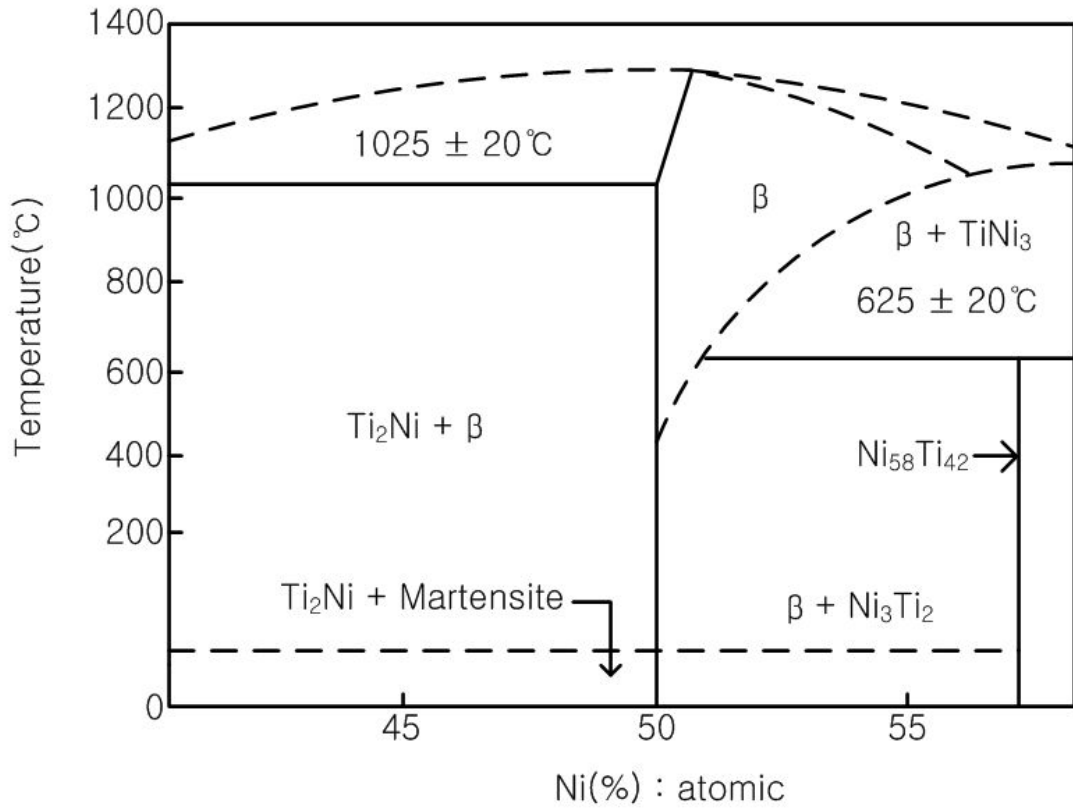


Fig. 2.3. The Ni-Ti phase diagram for near equiatomic⁸⁾.

2. 1. 3. Ti-Ni계 합금의 결정구조와 마르텐사이트 변태

대부분 형상기억합금은 모상이 bcc 구조인 하부격자 즉 규칙격자 구조를 가진다. 합금의 모상이 bcc 구조의 규칙격자를 가지며 전자/원자 비율이 1.5에 근접하면 β상 합금으로 분류된다. 대부분 β상 합금은 규칙격자 또는 조성비에 따라 분류되며, Ti-Ni계 합금의 경우 50:50의 조성비를 갖는 CsCl 형인 B2 규칙격자인 B2 상으로 정의되고 결정구조는 Fig. 2.4에 나타내었다. Ti-Ni 합금에서 나타나는 마르텐사이트 변태에는 3가지 종류가 있다[9-11].

- (i) B2 → B19' 마르텐사이트 변태
- (ii) B2 → R → B19' 마르텐사이트 변태
- (iii) B2 → B19 → B19' 마르텐사이트 변태

B19' 마르텐사이트의 결정구조는 Ti-Ni 합금을 용체화처리 후에 급랭시키면 단사정계(Monoclinic)의 B19' 마르텐사이트가 나타나며, Otsuka, Hehmann, Sandrock, Micheal, Sinclair, 그리고 Kudoh 등이 회절실험과 최소제곱법을 사용하여 분석한 결정학적 특성은 Table 2.2와 같다. B19 마르텐사이트 결정구조는 사방정계(Orthorhombic)이고 구조가 단순하며 Au-47.5Cd 합금의 g'2 마르텐사이트와 동일하다. 49.5Ti-40.5Ni-10Cu 합금에서 Saburi가 측정한 모상의 격자 길이는 0.3030nm, 마르텐사이트 격자상수 ($a_0 \times b_0 \times c_0$)는 $0.2881\text{nm} \times 0.4279\text{nm} \times 0.4514\mu\text{m}$ 이다.

R상의 결정구조는 Ti-Ni 합금에서 B2상이 B19'상으로 마르텐사이트 변태되기 전에 중간 단계에서 R상으로 변태된다. R상의 마르텐사이트 변태는 Ti-50Ni 합금에서 수%의 Ni이 Fe 또는 Al 원자로 치환될 때, Ni이 풍부한 Ti-Ni 합금이 400°C 정도의 적당한 온도에서 시효처리 하여 Ti_3Ni_4 상이 석출할 때 Ni-Ti 합금을 냉간 가공한 후 열처리를 실시하여 전위조직이 재배열 될 때 발생한다[12].

Table 2.3과 같이 (a)는 AuCd 또는 TiNi의 모상이며, 결정구조는 B2이다. 결정 시스템은 Pm3m의 space group을 갖는 cubic고, 만약 중심 원자와 모서리에 있는 원자가 identical 하다면, bcc 구조라고 할 수 있다. 그러나 B2와 bcc의 브라바이스 격자(Bravais lattice)는 서로 다르며, bcc의 space group은 Im3m이고, B2의 space

group은 Pm3m 이다.

(b)는 $g2'$ 마르텐사이트 구조이며, trigonal의 결정구조를 갖는다. 이 결정 구조는 TiNi의 R상 또는 AuCd의 $g2'$ 상에 나타난다.

(c)는 $\gamma2'$ 마르텐사이트 구조이며, B19, Orthorhombic, space group Pmmm 이라 불린다. 이 구조는 대칭을 무시하는 적층 순서에 따라 2H라고도 불리며, space group에서 lattice parameter는 $b > c > a$ 이다. 이러한 결정구조는 AuCd와 TiNi 합금에서 나타난다.

(d)는 TiNi 합금에서 마르텐사이트 구조이며, B19'의 구조를 갖는다. $P2_1/m$ 의 space group을 갖는 monoclinic system에 속한다[13].

Table 2.2. Crystal characteristic of martensite in Ni-Ti alloy¹⁴⁾

		OSS	HS	MS	KTSO
Lattice parameter	a (nm)	0.2889	0.2883	0.2885	0.2898
	b (nm)	0.4120	0.4117	0.4120	0.4108
	c (nm)	0.4623	0.4623	0.4622	0.4646
β (°)		96.8	96.8	96.8	97.78
V (nm ³)		0.05463	0.05449	0.05455	0.05479
atoms (ea/cell)		4	4	4	4
space group		P2/c	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m

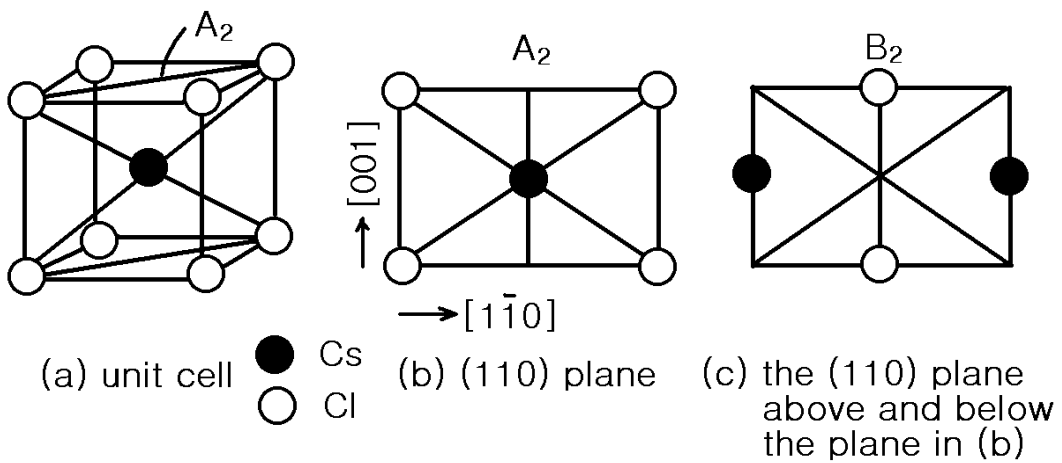
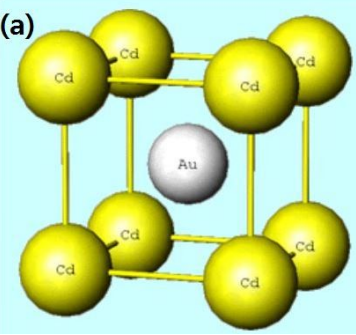
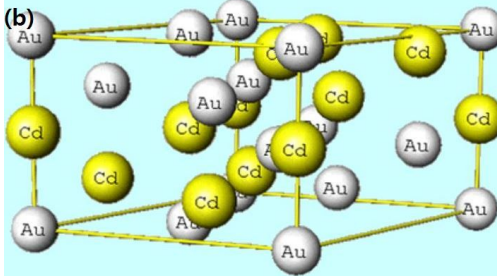
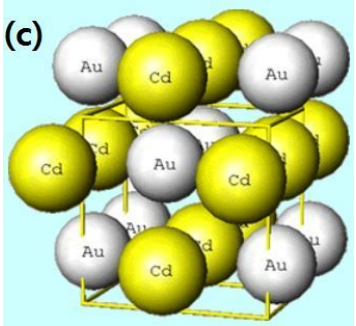
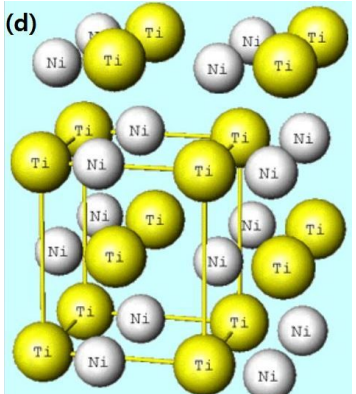


Fig. 2.4. Crystal structure of the CsCl-(β_1). (This structure can be regarded as an alternate stacking of atomic layers A_2 and B_2) (a) Unit cell. (b) Two kinds of (110) atomic layers¹⁵⁾.

Table 2.3. Crystal structure of R(Trigonal), B2(Cubic), B19(Orthorhombic) and B19'(Monoclinic)¹³⁾

Crystal System	Unit cell	Alloys
B2(Cubic)		Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zr, Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, Ti-Pd-Ni
R(Trigonal)		Au-Cd, Ti-Ni (B2→R = 1%)
B19(Orthorhombic)		Ti-Ni-Cu, Ti-Pd-Ni (B2→B19 = 4%)
B19'(Monoclinic)		Ti-Ni (B2→B19' = 8%)

2. 1. 4. 형상기억 변태특성

Ti-Ni계 합금에서 관찰되는 형상기억효과는 열탄성 마르텐사이트 변태에 기인하는 것으로 알려져 있으며, B2(Cubic)→R(trigonal), B2→B19(Orthorhombic), B2→B19'(Monoclinic) 3가지 변태거동이 있다[16-18]. 3종류의 마르텐사이트 변태에 수반되는 형상기억 효과를 비교하면 변태변형량(Transformation elongation)은 B2→B19' 변태가 최대 약 9%로 가장 크고, B2→B19 변태가 약 3%, B2→R상 변태가 0.8%로 가장 작다. 변태이력(Transformation hysteresis)은 B2→B19' 변태가 약 40K으로 가장 크고, B2→B19 변태가 약 10K, B2→R상 변태가 약 2K 으로 가장 작고, 특히 B2→R상 변태는 변태이력이 약 2 K으로 매우 작고 피로저항이 우수하여 다양한 액츄에이터 제조에 널리 사용되어왔다[19].

따라서 Ti-Ni계 합금에서 B2→R상 변태를 유도하는 방법은 등원자비조성의 Ti-Ni 합금을 냉간가공 후 어닐링 하는 가공열처리 방법이 있으며[17], Ni 과잉의 Ti-Ni 합금을 시효열처리 하는 방법[20], 급냉응고법[21] 등이 있다. 형상기억효과는 B19'(Martensite)에서 B2(Austenite) 또는 이단계 변태인 B2→R→B19'으로부터 마르텐사이트 변태와 관련이 있으며, 고온 bcc상(B2)에서 저온 monoclinic 마르텐사이트상(B19')으로부터 열탄성 마르텐사이트 변태는 near equiatomic의 조성을 가진 Ti-Ni합금에서 나타나며, Ni-rich인 Ti-Ni 합금에서는 B2와 B19'상 사이에서 중간상인 rhombohedral phase transformation이 나타난다[1].

등원자 조성에 가까운 Ti-Ni 합금은 3개의 상을 포함한 마르텐사이트 변태의 2가지 타입을 보여주며, 고온상인 오스테나이트는 CsCl 타입의 simple ordered cubic structure를 가지며, 저온상인 마르텐사이트는 monoclinic crystal structure 그리고 중간상인 R상은 rhombohedral crystal structure를 가지고 있다[22]. Ni-Ti계 형상기억합금은 초기의 고온에서는 CsCl구조를 갖는 B2상과 저온에서 monoclinic 구조를 갖는 martensite상만 존재하며, 재료내부에 전위나 석출물이 존재하면 martensite변태가 억제되어 B2상과 martensite상 사이에 rhombohedral 구조의 중간상(R-phase)이 나타난다.

Ni-Ti계 형상기억합금은 내부조직에 따라 상변태 특성이 변하는데, 내부에 전위나 석출물이 거의 존재하지 않을 경우와 전위나 석출물이 어느 정도 존재할 때 그리고 전위나 석출물이 많이 존재할 때 상변태 특성이 각기 다르게 나타난다.

commensurate phase과 martensite phase의 형상기억효과는 최대1%이며, martensite phase의 형상회복력은 30Mpa, commensurate phase은 10Mpa 정도의 형상회복력을 나타내며, hysteresis가 2~3°C 정도로 작다. Table 2.4에는 재료의 기지내부에 전위나 석출물의 존재 여부에 따라 상변태 특성을 나타내었다. T'_R 은 incommensurate phase이 나타나는 온도이고, T_R 은 commensurate phase이 발현하기 시작하는 온도이다[8].

Table 2.4. Martensite transformation through dislocation and precipitation in matrix⁸⁾

$B_2 \begin{matrix} \xrightarrow{M_s M_f} \\ \xleftarrow{A_f A_s} \end{matrix} \text{Martensite}$ <p>(a) 내부에 전위나 석출물이 거의 존재하지 않을 경우.</p>
$B_2 \xrightarrow{T'_R} \text{Incommensurate Phase} \xrightarrow{T_R} \text{Commensurate Phase} \xrightarrow{M_s} \text{Martensite}$ <p>(b) 내부에 전위나 석출물이 어느 정도 존재할 경우.</p>
$B_2 \xrightarrow{T'_R} \text{Incommensurate Phase} \xrightarrow{T_R} \text{Commensurate Phase} \begin{matrix} \xrightarrow{M_s} \\ \xleftarrow{A_f, A_s} \end{matrix} \text{Martensite}$ <p>(c) 내부에 전위나 석출물이 많이 존재할 경우.</p>

2. 1. 5. 형상기억 특성

형상기억합금은 합금의 조성, 가공 또는 열처리 방법 등에 따라 형상기억 특성이 달라지며, 일방향성을 갖는 형상기억효과와 이방향성을 갖는 형상기억효과 및 전방위 형상기억효과 등이 있다[23-24]. 형상기억효과를 나타내는 대부분의 합금에서는 높은 회복력을 일으키는 구속회복(Constrained recovery), 액츄에이터(Actuator), 의탄성효과(Superelastic effect) 및 제진효과(Damping effect)를 수반하는 특수한 성질들이 함께 나타난다[23,25]. Fig. 2.5에서 보는바와 같이, 형상기억효과란 냉각 중에 열탄성 martensite로 인해 외부에 스트레스를 주어 재료를 변형하더라도 가열 하면 원래의 모양으로 회복된다. 이때, 다시 냉각하게 되면 모양이 변하지 않고 원래의 모양을 유지하는데 이러한 특징을 1방향 형상기억 이라한다.

또 다른 특징으로 고온상과 저온 상을 기억하는 two way memory라는 가역형상 기억이 있는데, 1방향 형상기억과는 다르게 어떠한 처리에 의해 냉각에 의해서도 변형이 일어나고 다시 가열하여도 원래의 모습으로 회복하게 된다. 이러한 가역형상 기억효과가 나타나는 이유는 처음 극심한 변형이나 cyclic deformation에 의한 전위의 생성 때문이다. 이와 같이, NiTi 합금에서는 전위나 미세한 석출물 등 내부 응력에 의해 martensite 형성 시 특정방향으로 variants가 성장하므로 가역형상기억 효과가 나타난다. 또한 Ni-rich 조성의 NiTi 합금을 용체화 및 구속시효를 거치게 되면, all round shape memory effect라는 전방위 기억효과가 생기는데 구속시효 시 석출된 Ni₁₄Ti₁₁의 미세한 석출물에 의한 것이다[8].

Fig. 2.6에서 보는바와 같이, A_f(Austenite finish temperature or austenite finish point)온도 이상에서 M_f(Martensite finish temperature or martensite finish point)온도 이하로 냉각된 시편의 모양은 변화가 없으며 시편이 M_f온도 이하에서 변형되면, 시편은 가열 할 때까지 변형된 상태로 있다가 A_s(Austenite start temperature or austenite start point)온도에서부터 형상이 회복되며, A_f온도에 이르면 형상회복이 완료된다. 형상회복은 A_s온도와 A_f온도 사이의 변곡점에서 원래 모양의 약 50%가 회복되며 A_f온도에서 형상이 회복되면, 시편이 M_f온도 이하로 냉각 될 때 형상변화가 없고 형상기억은 martensitic deforming에 의해 일어난다. 이러한 형상기억효과는 오직 한번만 나타나기 때문에, 일방향 형상기억(One way shape memory)이라고 한다. 형상기억합금은 변형률 7%정도에서도 회복이 가능하며,

일부 조건에서는 최대 10%까지도 회복할 수 있다. M_s (Martensite start temperature or martensite start point). Fig. 2.7에서 보는바와 같이 오스테나이트상(a)에서 냉각하게 되면, Twinned-martensite(b)가 형성되며, 다시 응력을 가하면 응력에 의한 Twin-boundaries의 이동에 의해 Deformed-martensite(c)가 형성 된다. 그리고 (c)의 상태에서 다시 가열하게 되면, (a)의 상으로 상변태 된다.

일반적으로, 마르텐사이트는 오스테나이트보다 더 낮은 Symmetry phase를 가지고 있으며 오스테나이트로부터 냉각(a) 시 마르텐사이트의 Self-accommodating variants가 형성(b)된다. Twin-boundaries는 변형하는 동안 이동하며, martensite variants의 biased 분포를 초래한다(극단적일 경우에는 Single variants(c))[26].

Fig 2.8과 같이 온도가 임계온도보다 낮아지면, MT(Martensite transformation)는 전단에 의해 시작된다. A와 B의 구간에서 마르텐사이트의 구조는 같지만, 서로 다른 방향을 가지고 있으며, martensite의 correspondence variants라고 부른다. 마르텐사이트가 더 낮은 대칭을 가지고 있기 때문에 많은 변형들이 모상으로부터 형성될 수 있다. 온도가 증가하면서 마르텐사이트가 불안정한 상태가 되면 역변태(Reverse transformation, RT)가 시작되고 결정학적으로 가역적이면 마르텐사이트는 원래의 결정방위를 가진 모상으로 되돌아간다. MT lie의 특징은 원자의 이동에 있다는 것을 보여주며, MT는 displacive transformation 또는 military transformation 이라고도 불린다. 원자 사이의 거리와 비교하였을 때 상대적인 원자의 이동이 작더라도 거시적인 형상 변화는 MT와 연관 되어 나타난다. 따라서 이러한 현상들은 분명히 SME(Shape memory effect)와 SE(Superelasticity effect)에 관련이 있다[27].

Fig. 2.9에서 보는바와 같이, 일방향 형상기억효과는 마르텐사이트 상태에서 A_f 이하의 온도로 변형된 재료(A→B)가 A_f 온도 이상의 가열에 의해 변형전의 형상으로 회복되나(B→D) M_f 온도 이하의 냉각에 의해서는 원래의 형상으로 되돌아가지 않는다(B→C). 이방향 형상기억효과는 형상기억합금을 특별한 조건에서 가공 또는 열처리 하면 일방향 형상기억효과와는 다르게 A_f 온도 이상에서의 형상과 M_f 온도 이하에서 변형시킨 형상으로 되돌아가게 된다. 이것은 Fig. 2.10에 나타낸 것처럼 가열(A)과 냉각(B)을 일정하게 반복하더라도 이 두 형상은 반복하여 나타나기 때문에 가역형상기억효과라고도 불리며, 이러한 가역형상기억효과를 나타내는 합금에는 Cu-Zn, Ti-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni 및 기타 Fe계 합금들이 있다. 이와 같은 합금은 합금단독으로 반복동작을 하므로 사용하는 입장에서 매우 편리한 이점이 있으나, A_f 이상의 온도로 가열시 모상(Austenite)으로 변태될 때에는 일방향 형상기억합금과

같은 정도의 큰 힘을 발생시키는데 비해, 냉각 시 마르텐사이트 상태로 변태될 때에는 가열시의 약 1/5의 힘밖에 발생하지 못하는 문제점이 있다. 또한 전방위 형상기억 효과는 Fig. 2.10의 이방향 형상기억효과와 같은 특성을 보이거나 M_f 이하의 온도로 냉각하면 모상으로부터 중간상(R상)을 거쳐 마르텐사이트로 변태하기 때문에 A_f 이하의 온도로 가열할 때의 형상과는 정반대의 현상이 나타나는 특성을 지니며 변형 시효시킨 Ni과잉 Ni-Ti합계 합금에서 주로 나타난다. Fig. 2.11은 초탄성 또는 의탄성효과(Pseudo elastic effect)는 모상 상태에 있는 재료에 응력을 가하여 변형시킨 후(A→B) 응력을 제거시키면 응력을 가하기 전의 형상(B→C)으로 회복되는 현상이다[25].

형상기억효과와 마찬가지로 재료를 변형시켜 걸보기에는 소성변형 범위라고 여겨지는 상태에서도 어느 변형량 이내에서는 응력 제거 시 원래의 형상으로 되돌아가게 된다[28]. 또한 충격하중에 대해서 90% 정도의 높은 감쇄능을 갖는 형상기억합금은 합금 자체가 소음 및 진동을 흡수하는 제진효과를 가지고 있다[25]. 이러한 모든 기능적 성질들은 열탄성 마르텐사이트 변태와 관련이 있다.

Fig. 2.12에서 보는바와 같이 이 변태는 일반적으로 정변태의 시작과 끝 온도인 M_s 와 M_f 온도, 역변태 시작과 끝 온도인 A_s 와 A_f 온도에 의해 규정되고, 마르텐사이트와 모상의 형성 시에는 변태히스테리시스(Transformation hysteresis)가 나타나는데 변태히스테리시스는 대략 20°C 이다[26]. 반면에 변태온도들은 $-273^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 범위에 있으며[14], 마르텐사이트 ↔ 모상 변태에 기인하는 전기저항, 길이변화, 체적 변화 및 회복력 등과 같은 물리적 특성들의 변화는 냉각 시 마르텐사이트 변태와 가열 시 모상으로의 역변태의 변태량과 밀접한 관련이 있다.










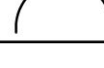
	One-Way	Two-Way	All-Round
Initial Form	—	—	—
Shape Memory Treatment (at 400°C)			
20°C Deform		—	—
100°C Heat			
20°C R.T.		—	—
-30°C Cool		—	

Fig. 2.5. Schematic illustration for various shape memory effect⁸⁾.

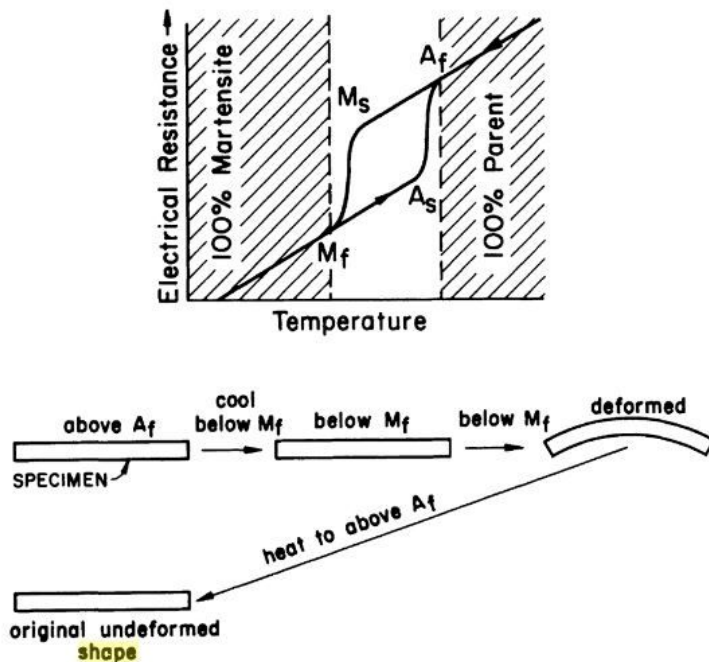


Fig. 2.6. The shape memory effect is described with reference to a plot of electrical resistance vs. temperature from which the characteristic transformation temperature M_s , M_f , A_s , and A_f are determined²⁶⁾.

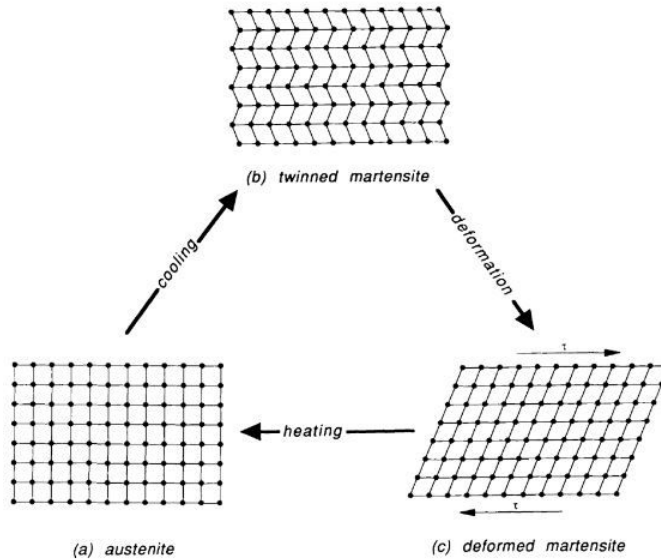


Fig. 2.7. The shape memory process is shown microscopically. austenite (a) is cooled to form twinned martensite (b) without undergoing a shape change, then is deformed by moving twin boundaries (c). Heating either state (b) or (c) will return the originally austenite structure and shape²⁶⁾.

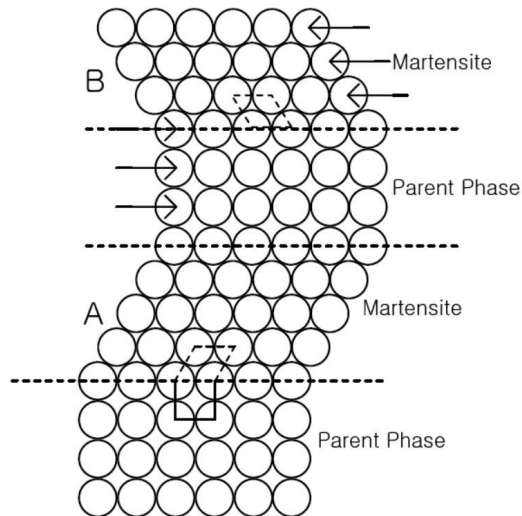


Fig. 2.8. A simplified model of martensitic transformation²⁷⁾.

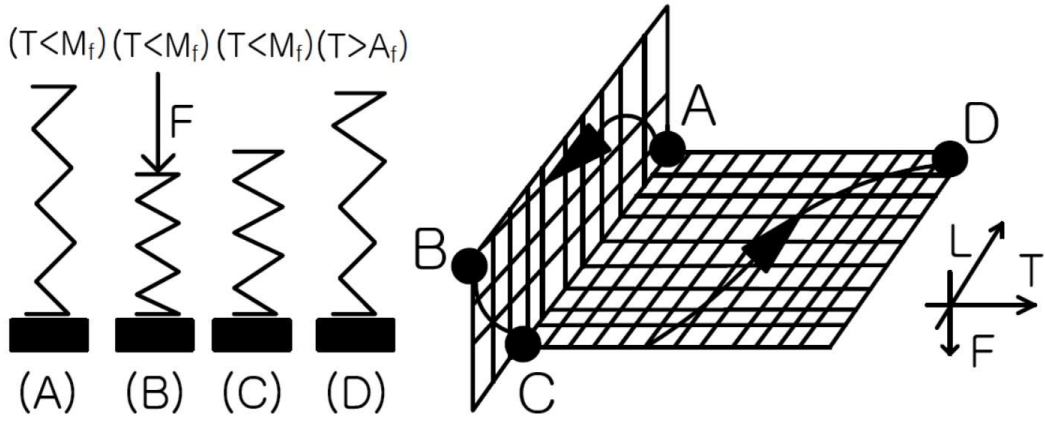


Fig. 2.9. The one way shape memory effect. The sample is deformed (A to B) and unloaded (B to C) at a temperature below M_f . The residual deformation is restored during heating to a temperature above A_f ²⁵⁾.

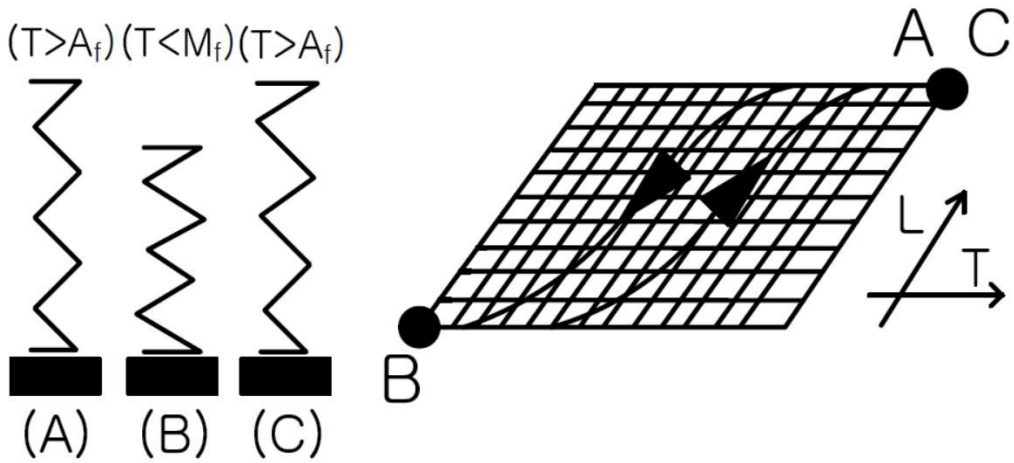


Fig. 2.10. The two way shape memory effect. A spontaneous shape change occurs during cooling to a temperature below M_f (A to B). This shape change is recovered during subsequent heating to a temperature above A_f (B to C)²⁵⁾.

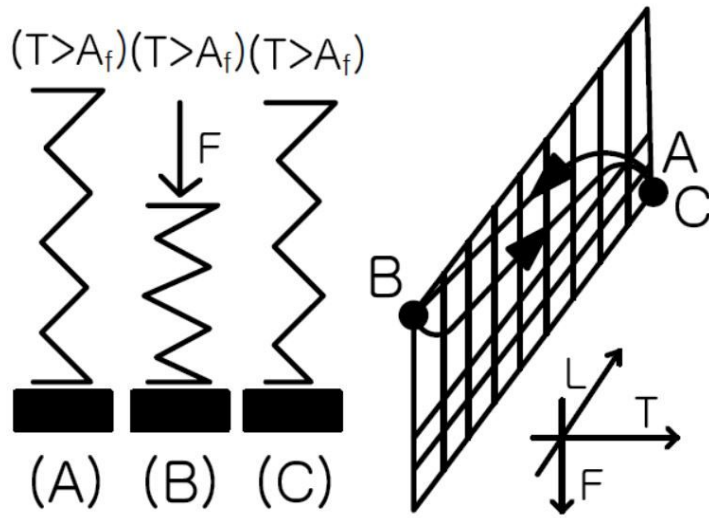


Fig. 2.11. The superelastic effect. The sample is strongly deformed at relatively low stresses (A to B) at a temperature above A_f . During subsequent unloading a complete shape recovery occurs (B to C)²⁵⁾.

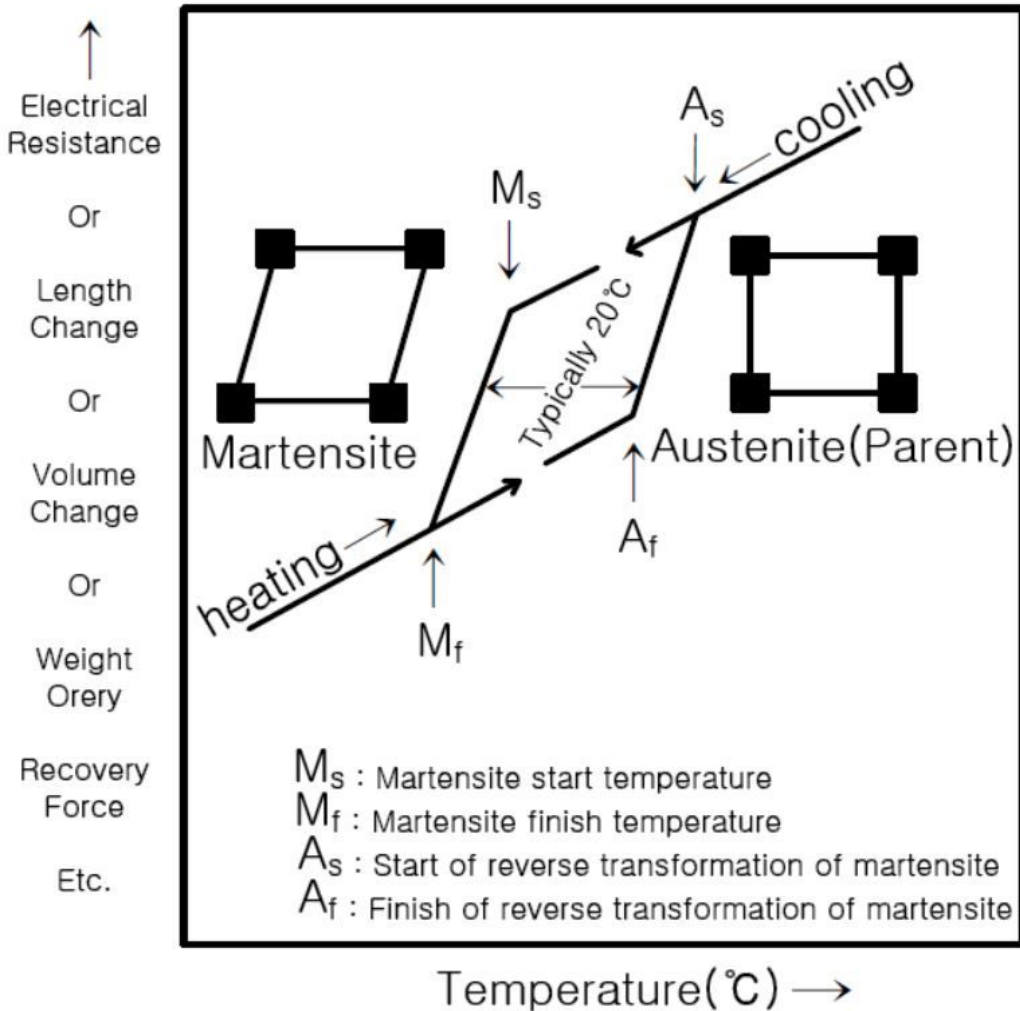


Fig. 2.12. Hypothetical plot of property change vs. temperature for martensitic transformation occurring in a shape memory alloy. The parent phase (austenite) is represented by the square lattice, which upon martensitic transformation is distorted into the rhombic product phase (martensite). Characteristic temperatures are defined in the inset²⁶⁾.

2. 1. 6. 반복 사용에 의한 특성변화

NiTi shape memory alloy은 반복적으로 사용할 시 형상기억 특성이 열화하게 된다. 열화를 확인 하는 방법으로는 M_f 이하에서 응력을 주어 재료를 변형시킨 후 무부하(No load)상태에서 재료를 가열하여 재료가 본래의 모습으로 형상회복을 하는데 이 실험을 반복적으로 한다.

M_f 이하에서 재료를 변형시킨 후 무부하 상태에서 재료를 가열하는 방법으로 재료의 내부 미세조직은 변형전 Self-accommodating martensite 형태에서 변형시키면 응력에 유리한 Variants의 확장과 수축 등으로 변형하다가 A_f 이상으로 가열시키면 B2로 된다. 이 방법은 내부미세조직이 크게 변하긴 하는데 응력이 없는 상태이므로 실제 사용조건에는 부합하지 않다.

또 다른 방법으로는 A_f 이상과 M_f 이하의 온도만 변화시키는 방법이 있으며, A_f 이상에서 loading과 unloading을 반복하는 방법이 있다. A_f 이상에서 재료에 외부 응력을 가해 재료를 변형시키면 응력에 의해서 마르텐사이트가 유기되고 제하시키면 다시 원래의 모습으로 재료가 되돌아오게 되는데 이를 반복한다. 이러한 조건은 매우 severe하나 온도가 변화하지 않는 문제가 있다[8].

2. 1. 7. Ti-Ni계 합금의 형상기억효과 및 변태 의탄성의 온도 의존성

Fig. 2.13은 형상기억효과 및 변태 의탄성이 나타나는 온도 범위를 나타낸 것으로 점으로 표시된 구역은 형상기억효과를 나타내는 온도 구간이며 사선으로 표시된 구역은 변태 의탄성(Transformation pseudoelasticity)을 나타내는 구간이다. 슬립은 열화성화 과정(Thermally activated process)이므로 임계 슬립응력(A or B)온도가 상승하면 감소한다. 그러나 M_s 온도 이상에서 오스테나이트로부터 응력유기 마르텐사이트를 일으키는데 필요한 임계응력은 변형온도 상승에 따라 증가한다. Ti-Ni계 합금에서 변태 의탄성을 나타내기 위해서는 A와 같이 슬립에 대한 임계응력이 응력유기 마르텐사이트를 일으키는데 필요한 응력보다 커서 A_s 온도 이상에서 변형할 때 슬립에 우선하여 응력유기 마르텐사이트 변태가 일어나야 한다. 그러나 슬립 임계응력이 응력유기 마르텐사이트를 일으키는데 필요한 응력보다 작은 B의 경우에는 슬립변형이 일어난다[27].

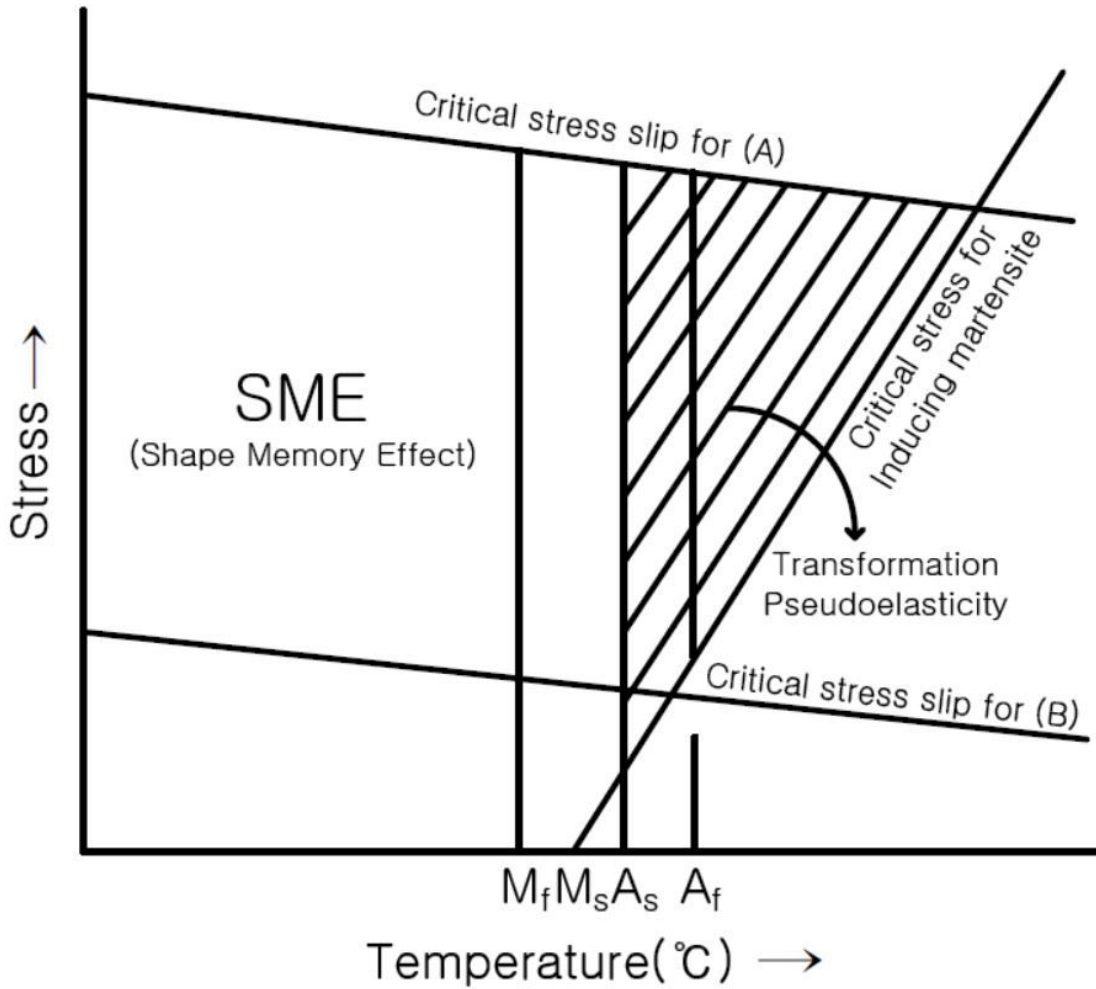


Fig. 2.13. Schematic diagram representing the region of shape memory effect and superelasticity in temperature–stress coordinates; (A) represents the critical stress for the case of a high critical stress and (B) represents the critical stress for a low critical stress²⁷⁾.

2. 1. 8. Ti-Ni 합금의 온도에 따른 변형특성

형상기억합금의 변형거동은 열기계적 하중상태에 따라 변한다. 일반적으로 이러한 변형거동은 하중 및 온도의 조합에 의해 결정된다. R상 및 마르텐사이트 변태가 일어나는 경우 변형거동은 Fig. 2.14와 같이 6 종류의 온도범위로 나누어 생각할 수 있다[29].

- (a) $T < M_f$: 마르텐사이트 베리언트의 합체에 의한 한 단계의 변태.
- (b) $M_f < T < M_s$: R상 및 마르텐사이트상의 공존에 의한 다단계의 변태. 각각의 단계는 R상 및 마르텐사이트의 베리언트의 합체와 관련이 있다.
- (c) $M_s < T < A_f$: R상 베리언트의 합체에 의한 변형이 먼저 일어나고 하중이 증가하면 응력유기 마르텐사이트 변태가 일어난다.
- (d) $A_f < T < TR$: 마르텐사이트 변태에 기인한 의탄성 구역. 그러나 변형의 일부는 R상 베리언트의 합체에 기인한다. TR은 R상의 역변태 종료온도이다.
- (e) $TR < T < TX$: R상 및 마르텐사이트 변태에 기인한 2단계의 의탄성 변형이 일어난다. 마르텐사이트의 경우보다 R상을 유기하는데 필요한 임계응력은 온도에 따라 더 가파르게 증가한다.
- (f) $T > TX$: R상 변태에 대한 임계응력이 너무 높아서 마르텐사이트 변태에만 기인하는 1단계의 의탄성 거동.

또한 가하는 하중의 형태(인장, 굽힘, 비틀림 및 압축 등)에 따라 온도범위 내에서 상응하는 응력-변형률 곡선의 기울기와 히스테리시스 폭은 변하게 된다.

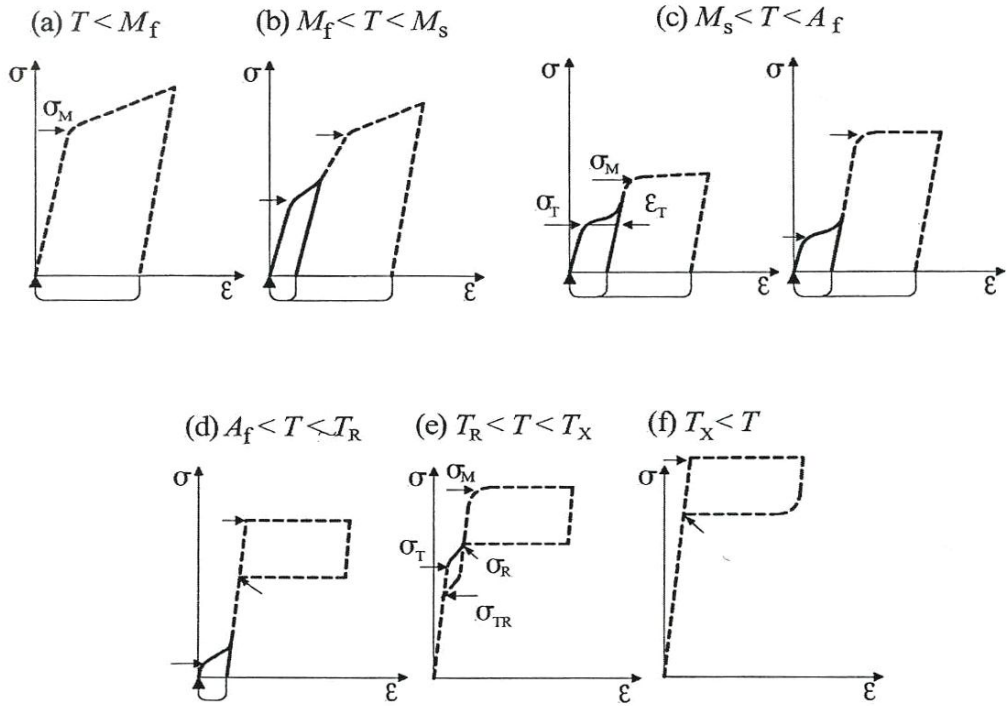


Fig. 2.14. Classification of isothermal stress-strain characteristics of a Ti-Ni alloy, showing an R-phase and a martensitic phase transformation²⁹⁾.

2. 2. 압연

2. 2. 1. 가공열처리 효과

냉간가공량이 증가하면 용체화처리에 비해서 B19' 마르텐사이트 생성온도인 M_s 온도가 저하하고 초탄성 특성이 우수해 짐이 알려져 있으며[29], 이러한 변화는 냉간 가공 시 도입된 전위에 기인하는 것으로 규명되었고, 냉간가공 시 도입된 전위는 마르텐사이트를 안정화시켜 역변태 종료온도 A_f 를 상승시켜 역변태를 지연시킨다[30]. 가공열처리 방법은 B2→R 변태를 유기함과 동시에 가공경화효과에 의해 슬립 임계응력을 향상시켜 형상기억효과와 초탄성효과를 증가시킨다[29]. 따라서, 가공열처리함으로써, 내부결함과 석출물의 밀도는 향상되며 이에 따라, 소성변형에 대한 저항을 증가시킨다. 그 결과 stress induced transformation은 슬립과 초탄성 이전에 발생하게 되고, 형상기억효과는 향상된다. 또한, 이러한 처리는 기지의 화학조성과 내부응력을 바꿈으로써 마르텐사이트 변태를 바꾼다[31-32].

Ti-Ni 합금은 가공열처리 조건이 변화함에 따라 변태온도가(>100K) 변화하므로 사용목적에 맞게 변태온도를 조정하는 방법도 유용하게 사용되고, 형상기억효과와 초탄성효과는 냉간가공량, 어닐링온도, 및 시간에 크게 의존한다[16]. 또한, 필요한 shape과 form을 얻기 위하여 Ti-Ni 형상기억 합금을 냉간가공하며 냉간가공은 강도는 증가시키면서 연성은 감소시키고, 처음의 열처리는 형상기억효과를 나타낼 수 있게 해준다. 그리고 냉간압연 재료에서는 압연방향에 대해서는 형상기억거동을 보이는 이방성 거동을 나타내지만 횡 방향에 대해서는 형상기억거동을 보이지 않는다. 따라서, 형상기억합금의 열처리 온도, 지속시간 그리고 처음의 냉간압연은 manufacturing conditions에 매우 중요하며, 이 조건들은 상변태 온도와 형상을 기억하기 시작하는 온도에 크게 영향을 미친다[2,33].

2. 2. 2. 가공도에 따른 기계적 성질 변화

Fig. 2.15는 가공도에 따른 기계적 성질의 변화를 나타낸 그래프이다. 냉간가공 하면 가공경화에 의해 결정입자가 미세해 지는데 냉간가공 된 재료의 입자는 재료 내부의 비금속 개재물과 함께 가공방향으로 길게 늘어나는 섬유조직으로 된다. 탄성한도, 비례한도 등 소성변의 양을 나타내는 수치는 냉간가공에 의해 변하며 그 밖에, 전기 전도율은 냉간 가공이 진행됨에 따라 경화할수록 낮아지고 온도 계수도 낮아지나 저항은 커진다. 일반적으로 비금속 불순물이 많을수록 경화의 정도가 심해지며 경도, 인장강도, 항복 강도 등이 커지는 반면, 연신율과 단면 수축률은 감소한다. 불순물이 고용체로서 결정격자 안에 용해되어 있을 때에는 비교적 영향이 작으나 불균일한 상으로 존재할 때에는 소성가공이 어렵다[34].

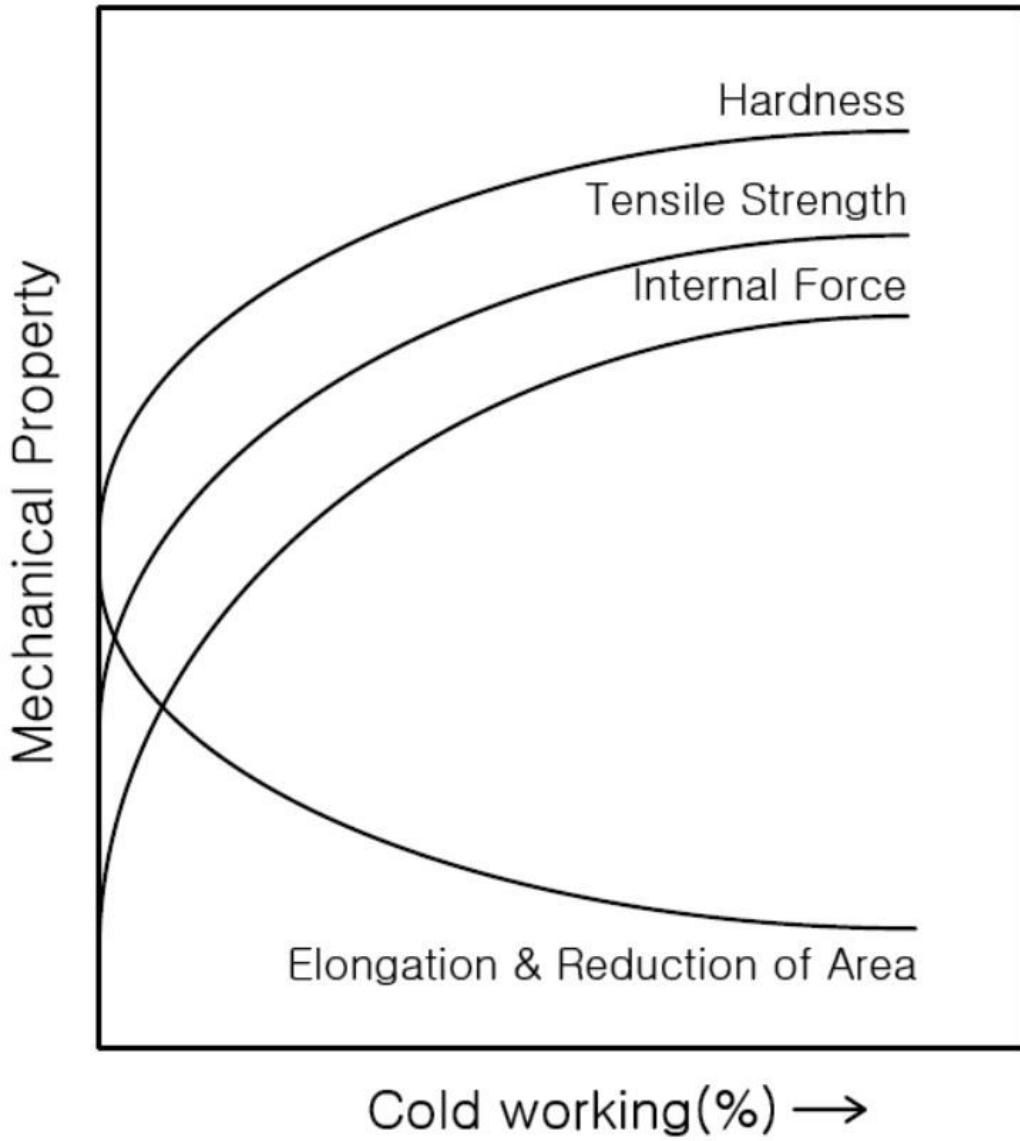


Fig. 2.15. Change of mechanical properties with cold working³⁴⁾.

2. 2. 3. 압연이론

압연에서 마찰력이 작용하여야만 압연 롤이 소재를 끌어당길 수 있지만 마찰력이 너무 크면 압하력(Roll separating force)이나 소요동력이 커지게 된다. 냉간압연에서 소재와 윤활제에 따라서 마찰계수(μ)는 0.02 ~ 0.3범위이다. Fig. 2.16과 같이 두께 h_0 인 소재가 롤 사이로 들어와서 한 쌍의 회전하는 롤에 의해 h_f 로 감소한다고 하면 롤의 표면속도를 V_r , 출구에서 소재의 속도를 V_f 라고 하고 소재의 속도는 롤 사이를 지나면서 점점 증가하고 V_r 은 일정하므로 롤과 소재사이에는 롤 간격에서의 접촉 원호를 따라 상대적인 미끄럼이 생긴다.

접촉원호에서 소재의 속도와 롤의 속도가 같아지는 점을 중립점(Neutral point)이라하며 중립점보다 앞 쪽 즉, 입구 쪽에서는 롤이 소재보다 빠르고 출구 쪽에서는 소재가 롤보다 빠르게 움직인다. 따라서 운동의 반대방향으로 작용하는 마찰력은 중립점을 경계로 마찰력의 방향은 반대가 되며 입구부에 작용하는 마찰력이 출구부에 작용하는 마찰력보다 커야 소재를 롤 사이로 끌어당기는 일을 가할 수 있다. 한편, 롤과 소재가 접촉하는 투영길이(L)는 압하력 및 롤 토크에 영향을 받으며 투영길이는 다음과 같다. L ; 투영길이, R ; 롤의 반지름, Δh ; 압하량.

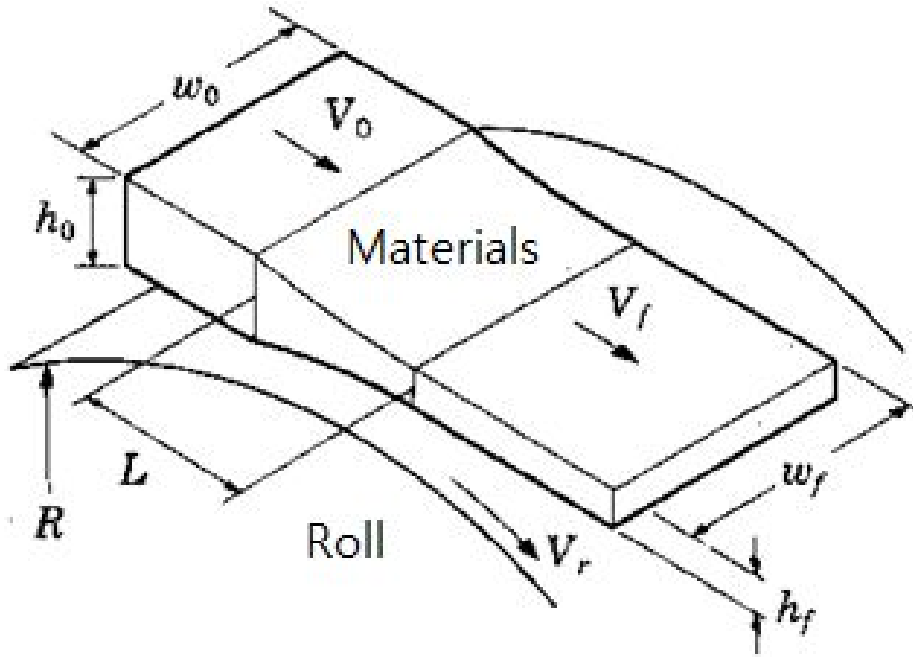


Fig. 2.16. Conceptual diagram of flat rolling process.

2. 2. 4. 변형저항과 마찰계수

마찰계수의 변화에 따른 접촉압력(p / y') 분포는 Fig. 2.17과 같으며 압력 곡선의 아랫부분의 면적은 압하력에 해당한다. 압력곡선은 마찰언덕을 형성하고 마찰 계수가 작으면 최고압력은 낮아지며, 중립 점은 출구 쪽으로 이동한다. 따라서 마찰이 너무 작으면 롤은 소재를 끌어당기지 못하고 미끄러진다. 소재의 압하율(두께감소율)에 따른 접촉압력 분포에 미치는 영향은 Fig. 2.18과 같다. 압하율이 크면 롤 사이에서의 접촉호가 길어지므로 최고압력이 증가하고 압하력도 증가한다. 전방장력 및 후방장력은 Fig. 2.19에 나타난 것처럼 중립점을 이동시키고 압력곡선의 높이를 낮추는 효과가 있다. 따라서 압연압력을 감소시키는 효과적인 방법으로는 압연방향으로 소재에 장력을 가하는 것이다.

Fig. 2.20는 재료의 두께 제어원리에 대한 그래프이다. 연속압연기에서 출 측 재료 두께가 결정되는 것은 압연하중에 의한 압연기의 탄성곡선과 스트립의 소성곡선의 교점에서 이루어진다. 하지만 이 두 곡선은 여러 가지 재료두께 변동요인에 의해 변동하게 되며, 마찰계수가 변동하여 스트립의 소성곡선이 $N \rightarrow N'$ 으로 이동했다면 출 측 재료두께는 $h_2 \rightarrow h'_2$ 만큼 얇게 압연된다. 재료두께 변동량 만큼을 보상하기 위해 롤 캡을 S_0 에서 ΔS_0 만큼 open하면 출 측 두께는 $h_2 \rightarrow h'_2$ 로 변화해 목표 두께에 근접하게 된다[34]. Table 2.5는 리본과 박막의 제조공정을 비교한 것으로 각 공정에 따라 재료의 조성, 형상, 미세조직, 후처리 및 생산성에 대해 비교한 것이다.

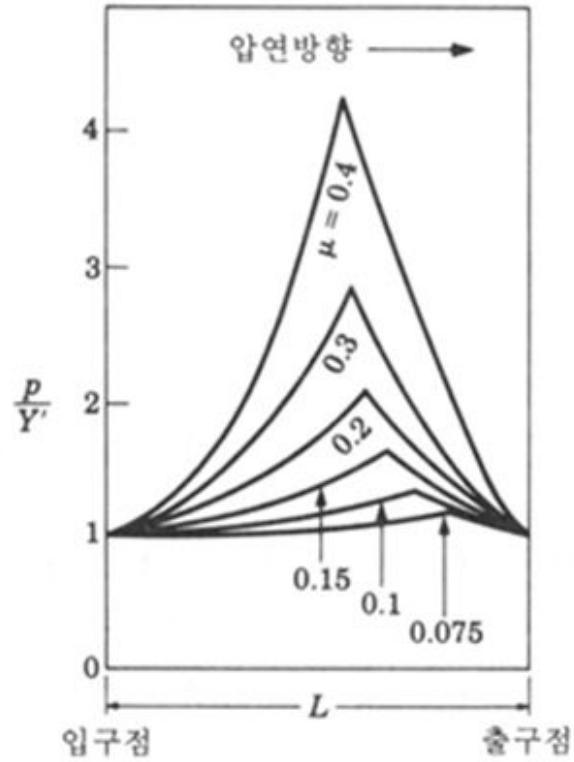


Fig. 2.17. Contact pressure distribution of roll through coefficient of friction.

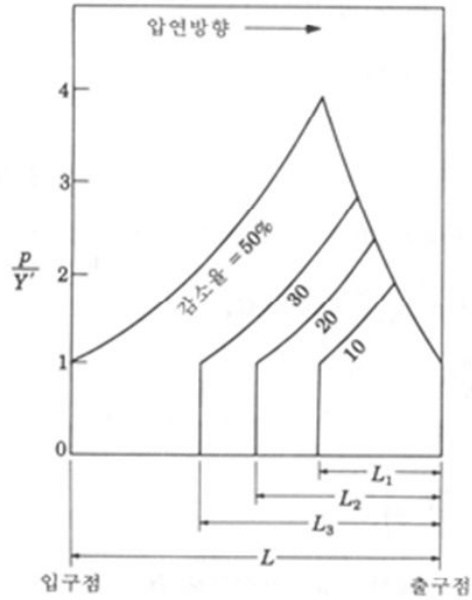


Fig. 2.18. Contact pressure distribution of roll through reduction ratio(Thickness Reduction Ratio).

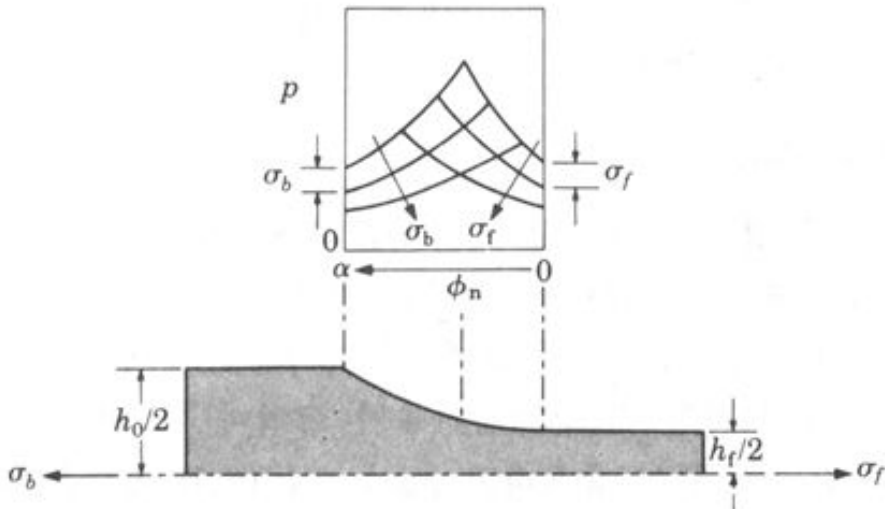


Fig. 2.19. Change of pressure curve through front tension and rear tension.

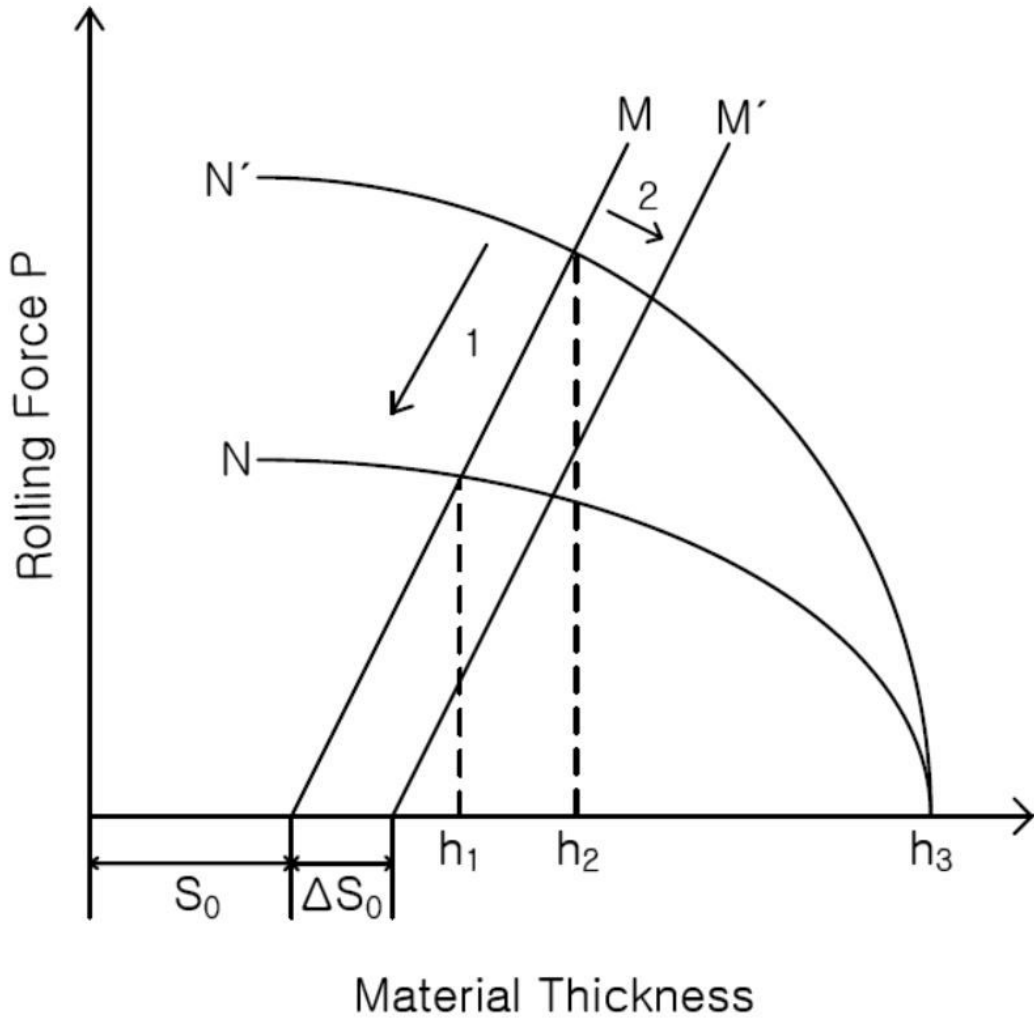


Fig. 2.20. Thickness control principle of material³⁴⁾.

Table 2.5. Comparison of ribbon and thin film manufacturing process

Process	Chemical-Composition	Form	Micro-Structure	After Heat-Treatment	Productivity
Sputtering	Severe	t=1~10 μ m W=n.a. L=n.a.	Amorphous	Crystallization Heat-Treatment	X
Melt-Spinning	Normal	t= 20~50 μ m W=1~2mm L=100m	Amorphous	Crystallization Heat-Treatment	Δ
Strip-Casting	Normal	t=1~5mm W=5~100 mm L=10m	Crystalline	Occurrence of Cast-Structure, Thermo-Mechanical- Treatment	Δ
Rolling	None	t=20~50 μ m W=1~2mm L=1,000m	Crystalline	Intermediate- Annealing	\odot

제 3 장 실험 방법

3. 1. 시편

Ti-Ni계 합금의 형상기억효과 또는 초탄성효과는 B2 구조를 갖는 TiNi 금속간 화합물의 마르텐사이트 변태(B2→R상, B2→B19 또는 B2→R상→B19'변태)에 의해 나타난다. 이 때, 마르텐사이트 변태온도는 Ti 및 Ni의 원자 비, 첨가원소 그리고 결정립 크기 등에 의해 영향을 받는다. 특히, Ti-Ni 이원계 합금에서 마르텐사이트 변태온도는 Ni 함량에 따라 민감하게 변하며 Ni 함량이 증가하면 M_s 온도는 감소한다. 가공열처리의 온도 및 시간에 따라서도 마르텐사이트 변태온도 및 물리적, 기계적 특성이 변하기 때문에 가공열처리시의 온도와 시간은 대단히 중요한 조건이다. Table 3.1은 실험에 사용한 Ti-Ni 형상기억합금 선재의 화학조성, 선경 및 상태를 나타낸 것이며 Dynalloy 100, 250 μ m 및 Flexinol 300, 500 μ m의 선재로 압연하중, 압연속도 및 어닐링 유무에 따른 선재의 두께 감소율을 평가하였다. 또한 Flexinol 500 μ m의 선재로는 위의 실험 외에 경도시험, 시차주사열량(Differential scanning calorimetry)분석, 인장시험, X-선 회절분석 및 미세조직 관찰 등의 실험을 실시하였다.

Table 3.1. The chemical composition, diameter and state of Ti-Ni shape memory alloy used in this study

	화학조성(at%)					선경(μ m)	상태
	Ti	Ni	C	H	O		
Flexinol	49.92	50.12	0.165	0.026	0.053	300, 500	annealed
Dynalloy	49.91	50.16	0.175	0.207	0.132	100, 250	as-drawn

3. 2. 냉간압연

어닐링의 유무, 압연속도 및 압연하중에 대해서 각 선재의 압하율을 비교하기 위해 $\varnothing=100, 250, 300$ 및 $500\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 as-received 상태의 Ti-Ni 형상기억 합금 와이어(=선재)를 실온에서 냉간압연 하였다. 위의 실험 시에는 압연속도는 각각 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8m/min, 압연횟수는 1~6pass로 하였다. 압연기의 스펙은 압연 하중 20t, 토크 120kgm, 압연롤의 직경이 127mm인 2단 압연기를 이용하였다.

압연 롤은 조질 처리한 STD11 재질로서 표면경도는 HRC=63 이었다. 냉간가공 및 가공열처리(=어닐링)에 따른 기계적 성질, 미세조직 변화, 마르텐사이트 변태 및 형상기억 특성을 조사하기 위하여, Fig. 3.2에서 보는바와 같이 $\varnothing=500\mu\text{m}$ 인 TiNi합금 선재를 35%($\varnothing=325\mu\text{m}$), 50%($\varnothing=250\mu\text{m}$), 65%($\varnothing=175\mu\text{m}$)의 압하율로 실온에서 2m/min의 압연속도로 냉간압연 하였다.



Fig. 3.1. 2 stage hot and cold rolling mill.

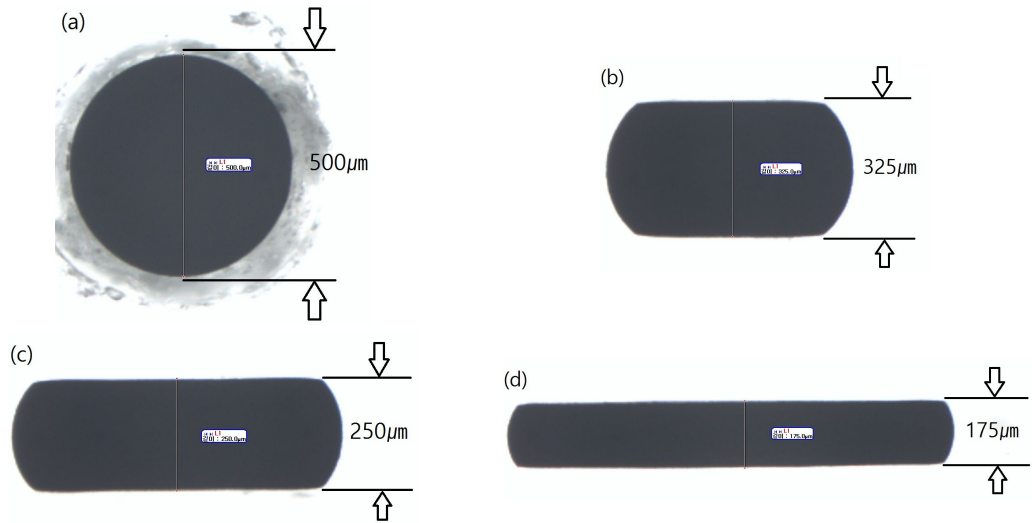


Fig. 3.2. Ti–Ni shape memory alloy wire rolled at a reduction rate of (a) 0, (b) 35, (c) 50, and (d) 65% cold-rolling at a rolling speed of 2 m/min.

3. 3. 가공열처리(=어닐링)

Ti-Ni형상기억합금 와이어 및 각각 35, 50, 65%의 압하율로 냉간압연한 리본 형태의 형상기억합금을 가공열처리 온도에 따른 기계적 성질, 미세조직 변화, 마르텐사이트 변태 및 형상기억 특성을 평가하기 위하여 진공 관상로를 이용하여 각각 100℃의 온도구간별로 250~550℃까지 어닐링 하였다. 합금의 산화방지를 위해 알루미늄포일로 시편을 밀봉한 뒤, 50mbar의 Ar 가스가 충전된 2.3×10^{-3} torr의 진공 분위기 석영관에 시편을 장입하였다. 관상로에 장입한 시편은 250, 350, 450, 및 550℃에서 30분간 유지한 후 실온에서 대기 중에 공냉하였다.



Fig. 3.3. Vacuum tube furnace.

3. 4. 시편절단 및 산세

Low cutter를 이용하여 시편의 변형을 최소화하기 위해 하중은 가하지 않고 중력에 의해 절단 되도록 하였으며 절단속도 또한 최소로 하였다. 절삭유는 Cooling-oil을 사용하였다. DSC(Differential scanning calorimetry)이용하여 마르텐사이트 변태 및 역변태의 상변태 특성을 정확히 조사하기 위하여 시편표면의 산화층의 간섭을 받지 않고 어닐링 중에 생겼을지 모르는 산화막과 기존에 있던 시편표면의 도장면을 제거하기 위해, HF(Hydrofluoric acid) : HNO₃(Nitric acid) : H₂O(Distilled water), 1 : 3 : 5의 비율로 혼합한 산세액에 산세처리 하였다.

3. 5. 마이크로비커스 경도시험

가공도 및 어닐링 온도에 따른 경도값을 비교하기 위해 U.S Industrial Grit 기준으로 SiC 연마지를 사용하여, #600, #800, #1200까지 조연마를 실시하였다. 이후, Diamond paste로 1~0.05 μ m까지 미세연마 하였다. 시험하중은 100g, 하중시간은 10sec로 하였으며 압흔면적의 5배 이상 떨어진 곳에서 각 시편마다 5회씩 측정하여 평균값과 표준편차 값을 구하였다.

3. 6. DSC(Differential scanning calorimetry)분석에 의한 변태온도 측정

가공도 및 어닐링 온도에 따른 마르텐사이트, 역변태 온도 및 변태히스테리시스(Transformation hysteresis) 등 상변태 특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 가열·냉각에 따른 A_s, A_p, A_f, R_s, R_p, R_f 및 M_s, M_p, M_f의 변태온도 및 변태히스테리시스 등을 열분석곡선으로부터 구하였다. 시료의 무게는 5 \pm 0.5mg의 무게를 갖도록 시편을 준비하였으며-50~150 $^{\circ}$ C의 온도구간에서 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 가열·냉각하였다.

3. 7. 인장시험

가공도 및 어닐링 온도에 따른 인장변형 특성을 조사하기 위하여 500N의 하중계가 부착된 만능시험기를 이용하여 응력-변형률 곡선(Stress-strain-curve)을 구하였다. 냉간압연한 시편과 가공열처리한 시편들을 400mm로 절단하여 지그의 상·하에 각각 150mm 고정하였고 gauge length 10mm, 1mm/min의 인장속도로 인장시험을 실시하였으며, 시험온도는 실온인 마르텐사이트 상태에서 실시하였다.

3. 8. 전해연마

가공도 및 어닐링 온도에 따른 미세조직 변화를 관찰하기 위하여, 전해연마를 실시하였다. 기계연마 시 응력에 의해 유기된 응력유기 마르텐사이트(Stress induced martensite)가 생길 수 있으므로 전해연마 하였으며, 전해연마 시 사용한 용액은 Perchloric acid(60%) : Methanol(90%) : Butoxyethanol(Extra pure)로 하였다. 전해연마의 조건으로는 칠러온도 5℃, 전압 40V, flow 70, 및 polishing time 60sec로 하였으며, 마르텐사이트 미세조직 관찰을 위한 시편은 기계연마하지 않고 전해연마를 실시하였다.

3. 9. 미세조직 관찰

가공도 및 어닐링 온도에 따른 미세조직 관찰을 위하여 U.S Industrial Grit 기준으로 SiC 연마지를 사용하여 #600, #800 및 #1200까지 조연마를 실시한 후, diamond paste로 1~0.05 μ m까지 미세연마 하였다. 미세조직 관찰을 위해 사용한 etchant는 HF(Hydrofluoric acid) : HNO₃(Nitric acid) : H₂O(Distilled water)이며 1 : 2.5 : 15의 volume fraction으로 혼합하였다. 또한 etching solution에 30sec 동안 침지시켰다. 또 다른 etchant로는 HF(Hydrofluoric acid) : HNO₃(Nitric acid) : CH₃COOH(Acetic acid)이며, 2 : 5 : 5의 volume fraction으로 혼합하였다[36]. etching time은 1sec 미만으로 etching solution에 침지시켰다. 광학현미경에서의 미세조직 관찰은 BF(Bright field)mode로 관찰하였으며, 주사전자현미경(Scanning electron microscope)에서의 미세조직 관찰은 각각 mix mode와 low mode로 관찰하였다. 미세조직 관찰 시 조건은 가속전압 15kV, 가속전류 10mA, WD(Working distance)8mm의 조건들로 관찰하였다.

3. 10. X-선 회절분석

가공도와 어닐링 온도에 따른 결정구조 및 상변화를 조사하기 위하여 CuK α 특성 X-선을 이용하여 X-선 회절분석을 하였다. 시편은 10mm씩 절단하여 가로(10mm) · 세로(10mm)의 정사각형 형태로 만들었으며 U.S Industrial Grit 기준으로 SiC 연마지를 사용하여 #600, #800, #1200까지 조연마를 실시하였다. X-선 시험 조건은 $2\theta = 30 \sim 120^\circ$, Step Size = 0.02, Scan Step Time(s) = 1.0, 관전압 40kV 및 관전류 30mA의 조건들에서 X-선 분석결과를 얻었다.

3. 11. 형상회복 특성평가

지름이 500 μm 인 선재를 비롯하여 각각 35%($\varnothing=325\mu\text{m}$), 50%($\varnothing=250\mu\text{m}$), 65%($\varnothing=175\mu\text{m}$)의 압하율로 냉간압연하여 가공도 및 어닐링 온도에 따른 Ti-Ni 형상기억합금 선재 및 리본에 대해서 형상회복 특성평가를 하였다. As-received wire를 bending한 후, 가열했을 때 100% 회복되는 응력에서 bending 하였다. Bending force는 as-received wire를 비롯해 35, 50 및 65%로 압연한 리본들 모두 동일하게 실온에서 bending 하였으며, bending후 가열 또한 시편모두 180 $^{\circ}\text{C}$ 인 A_1 이상의 온도에서 실시하였다. 형상회복률은 아래와 같은, 식(3.1)에 의해 구하였다.

$$\frac{\varnothing_1 - \varnothing_2}{\varnothing_1} \times 100(\%) \quad (3.1)$$

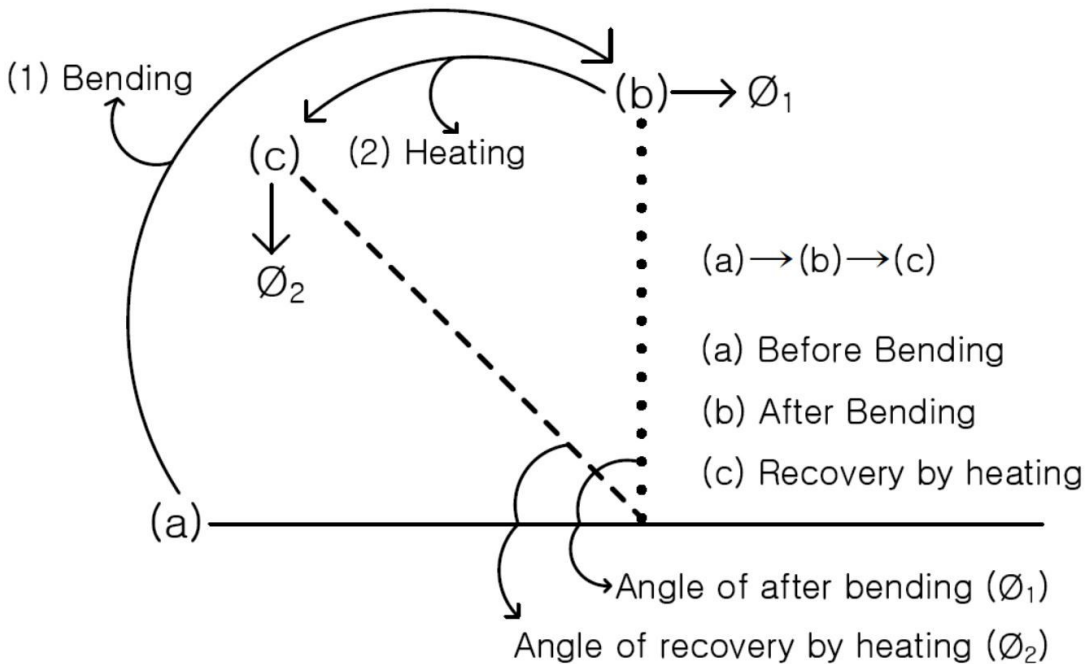


Fig. 3.4. Evaluation of recovery characteristic.

제 4 장 결과 및 고찰

4. 1. 원형선재의 냉간압연

롤 사이를 통과시켜 압축하중을 가하여 두께를 감소시키는 압연은 사용되는 압연기나 압연롤뿐만 아니라 압연공정 중 여러 변수들에 의해 영향을 받는다. 이러한 공정변수들에는 중립점(Neutral point), 마찰력, 소재, 압하량, 전/후방력 및 롤 반경 등이 있다. 압하율에 따른 냉간압연 상태를 비교하기 위하여 $\phi=500\mu\text{m}$ 인 형상기억 합금선재를 2단 냉간압연기를 이용하여, 실온에서 1pass로 각각 35, 50 및 65%의 압하율로 실온에서 냉간압연하였다. Fig. 4.1은 냉간압연한 리본(평각선재)의 외관을 나타낸다. 육안으로 관찰하였을 때 30, 50%의 경우 표면에 가공 결함은 관찰되지 않았으나, 두께 감소율이 65%인 경우 중앙부에서 엇지를 관통하는 Fig. 4.2와 같은 균열이 관찰되었다. 냉간압연 시 두께감소율이 큰 경우 롤에 걸리는 압연하중이 증가하여 롤의 변형이 오고 결과적으로 판재나 선재의 파형 또는 균열이 발생하게 된다. 따라서 65%의 압하율로 냉간압연한 경우 압하량이 커짐에 따라 압하력이 증가하여 롤의 변형이 일어남과 동시에 균열이 발생한 것으로 판단된다.

또한 압연전 어닐링 유무와 압연조건에 따른 선재의 두께 감소율을 비교하기 위하여 100, 250, 300 및 $500\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 as-received 선재를 압연하였다. Fig. 4.3 ~ 4.6은 100, 250, 300 및 $500\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 Ti-Ni 형상기억합금 선재를 as-received 상태와 450°C 에서 30분간 어닐링한 선재의 두께 변화의 비교를 나타낸 그래프이다. 2m/min의 압연속도로 각 초기 지름에서부터 6pass까지 압연하였으며, 압연하중은 선경이 같은 선재들끼리만 동일하다. Fig. 4.3에서 보는바와 같이 $100\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 as-received 선재는 최초 1pass에서 $34\mu\text{m}$ 로 66%의 두께 감소율을 보였으며, 450°C 에서 어닐링한 선재는 1pass에서 $26\mu\text{m}$ 로 74%의 두께 감소율을 보였다.

Fig. 4.4는 $250\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 선재이며 as-received wire는 1pass에서 $133\mu\text{m}$ 로 46.8%의 두께감소율을 보였고, 어닐링한 선재는 1pass에서 $121\mu\text{m}$ 로 51.6%의 감소율로 두께가 감소하였다. 그리고 Fig. 4.5는 지름이 $300\mu\text{m}$ 인 선재이며 as-received wire는 1pass에서 $175\mu\text{m}$ 41.6%의 두께 감소율을, 어닐링한 1pass에서는 $138\mu\text{m}$ 로 54% 두께 감소율을 보였다.

Fig. 4.6은 지름이 500 μm 인 선재이며 as-received wire는 1pass에서 283 μm 로 43.4%, 어닐링한 선재는 1pass에서 167 μm 로 66%의 두께 감소율을 보였다. 하지만, 100, 250, 300 및 500 μm 의 지름을 갖는 모든 선재에서 2pass ~ 6pass까지의 두께 감소율은 어닐링의 유무에 관계없이 pass가 증가함에 따라 선재의 두께는 감소하지만 그 차이는 1~2 μm 로 미비했다. 선재의 기지내부에 원래부터 존재하던 내부응력 및 전위가 어닐링에 의해 해소됨에 따라 초기 1pass에서는 어닐링한 시편이 as-received의 선재보다 두께 감소율이 더 높았다. 하지만 어닐링을 하였던 선재였더라도 1pass에서 이미 가공경화가 일어나므로 2pass 이상에서부터는 두께 감소율이 as-received wire와 비슷했다. 즉 초기 어닐링과 as-received 선재를 2m/min의 압연속도에서 두께감소율을 비교해보면 각 pass마다 두께 감소 폭은 비슷했으나, 0에서 1pass로 가는 처음의 압연에서는 확인한 두께 감소율을 보였다. As-Received 선재를 바로 냉간압연한 것보다 as-received 선재를 어닐링 한 후, 냉간압연 했을 때, 0에서 1pass의 두께 감소율이 더 높았다. 이러한 이유는, 어닐링으로 인해 재료내부의 잔류응력 해소와 결정립 성장 등으로 기계적 강도가 저하했기 때문이다. 하지만, 어닐링 한 선재 역시 압연횟수가 증가함에 따라 어닐링 하지 않은 선재와 마찬가지로 최종 두께 감소율이 5~6pass 정도에 나타났으며, 1pass하는 순간 가공경화가 일어나 어닐링 효과가 사라졌기 때문이다.

Fig. 4.7 ~ 4.10은 as-received wire를 0.5, 1, 2, 4, 6, 8m/min의 압연속도에 따라 리본의 두께 감소율을 나타낸 그래프이며, 압하율은 각 압연속도에 따라 총 6pass의 평균값을 구한 두께 감소율을 나타내었다. Fig. 4.7은 압연속도를 달리 하여 100 μm 의 지름을 갖는 선재의 두께변화를 나타내었으며, 2m/min의 조건에서 37 μm 로 63%의 두께감소율을 보였다. Fig. 4.8 ~ 4.10은 250, 300 및 500 μm 의 지름을 갖는 선재이며, 100 μm 의 지름을 갖는 선재와 마찬가지로 2m/min의 압연속도에서 250 μm 의 선재는 152.2 μm 로 60.88%, 300 μm 는 196.2 μm 로 65.4% 그리고 500 μm 의 선재에서는 258.5 μm 로 51.68%의 두께감소율로 2m/min의 압연속도에서 두께 감소율이 가장 높았다.

Fig. 4.11 및 4.12는 100 μm 와 300 μm 의 지름을 갖는 as-received wire를 압연하중에 따라 두께감소율을 나타낸 그래프이다. 100 μm 의 선재에서는 1m/min의 압연속도로 압연하였으며 하중이 가장 큰 1.60(kgf)가 16 μm 로 84%의 두께감소율을, 2m/min의 조건을 갖는 300 μm 선재에서도 마찬가지로 1.9(kgf)의 하중을 갖는 조건에서 95 μm 로 68.33%의 최대 두께감소율을 보였다. 선재의 선경에 상관없이 압연

하중이 증가함에 따라 선재의 두께 감소율은 증가하였다. 이러한 이유는 압연하중이 증가함에 따라 상·하 롤의 간격이 좁아지는데 이때, 선재에 더 많은 하중이 가해지고 롤과 선재의 계면 마찰력 증가함에 따라 더 큰 힘으로 압연할 수 있기 때문이다. Table 4.1 ~ 4.3은 Fig. 4.3 ~ 4.12와 같이 어닐링 유무, 압연속도 및 압연하중의 변화에 따라 pass별로 두께 감소율의 변화를 나타낸 표이다.



Fig. 4.1. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the degree of cold-rolling; (a) 35, (b) 50 and (c) 65%.

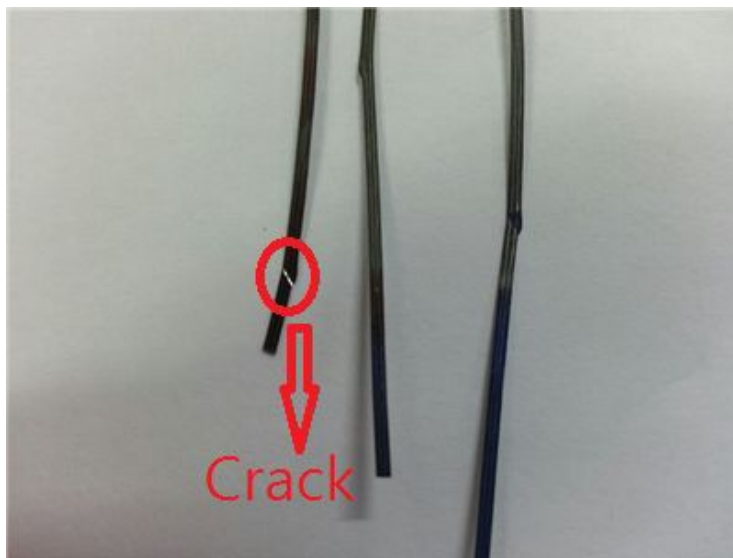


Fig. 4.2. Crack were show in Flexinol($\varnothing=500$) ribbon cold-rolled by 65%.

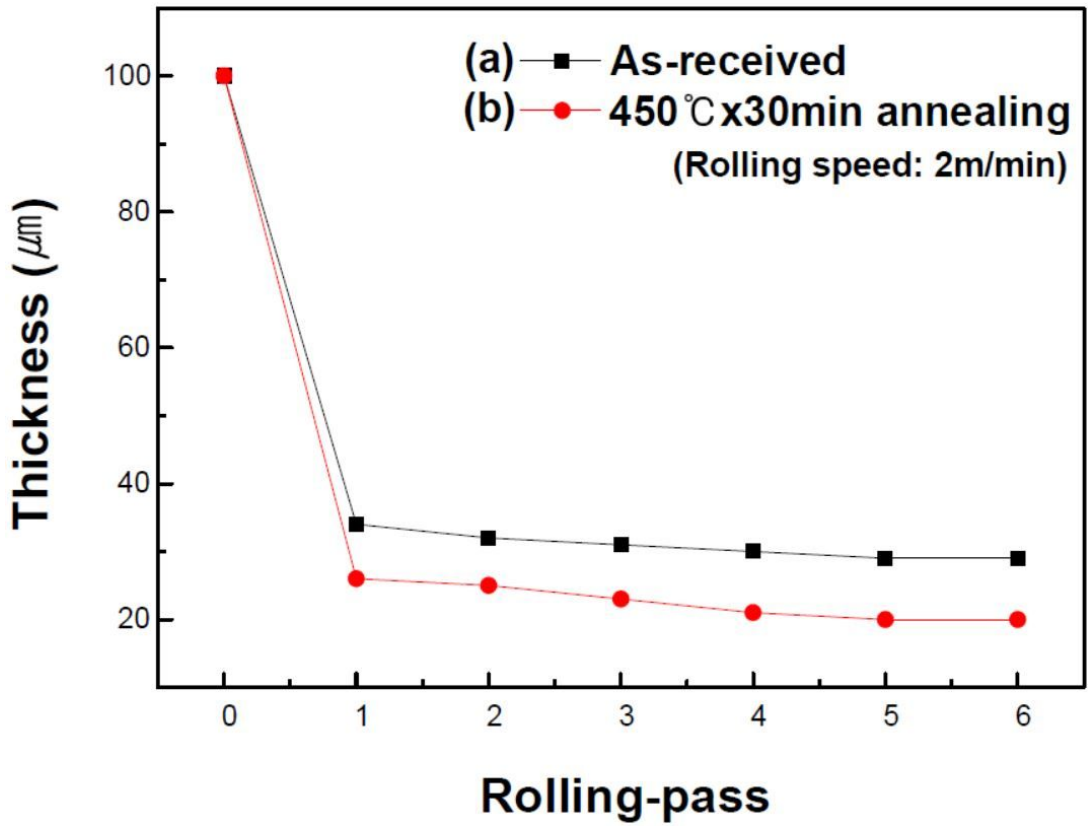


Fig. 4.3. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=100\mu m$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at $450^{\circ}C \times 30min$ wires.

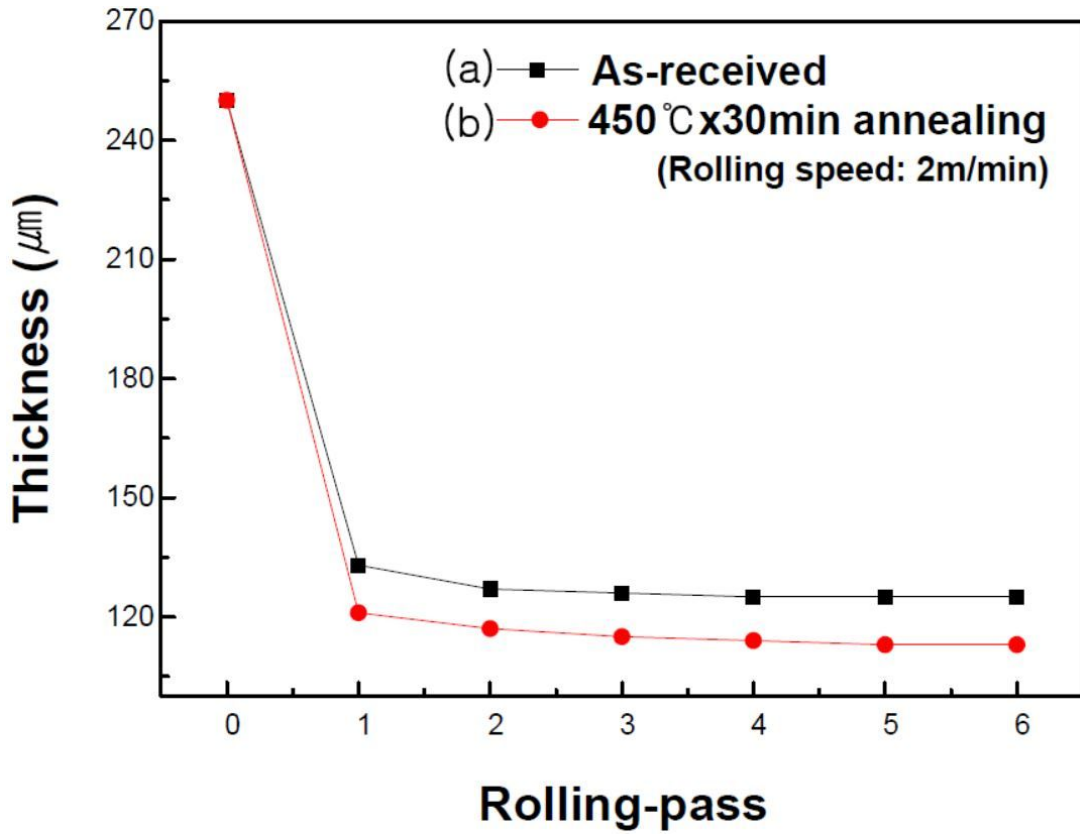


Fig. 4.4. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=250\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ wires.

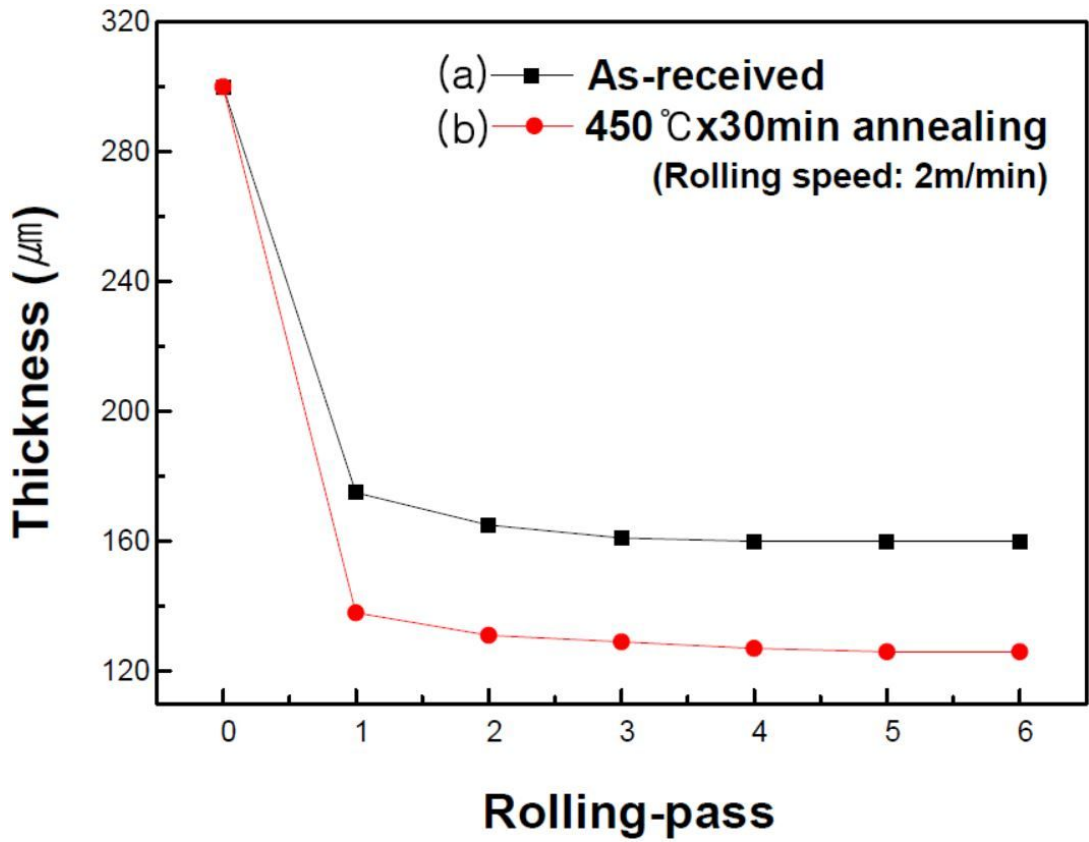


Fig. 4.5. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=300\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at 450°Cx30min wires.

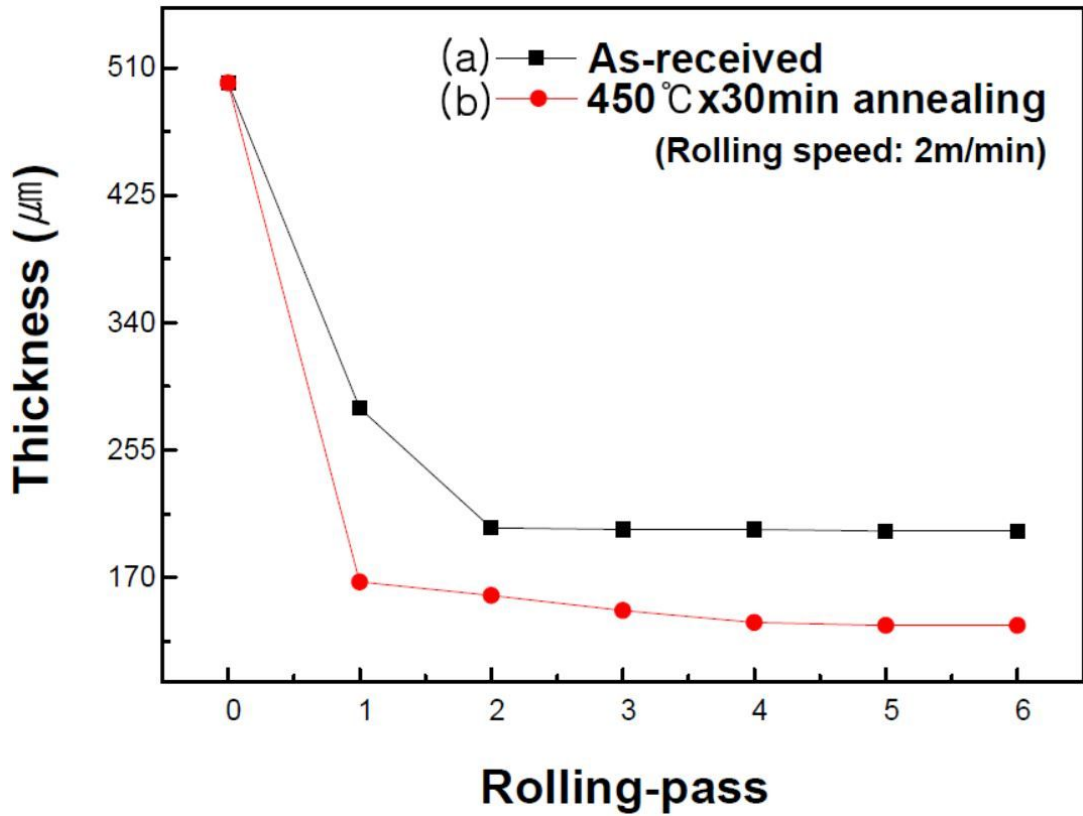


Fig. 4.6. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the number of rolling pass; (a) as-received and (b) annealed at 450°Cx30min wires.

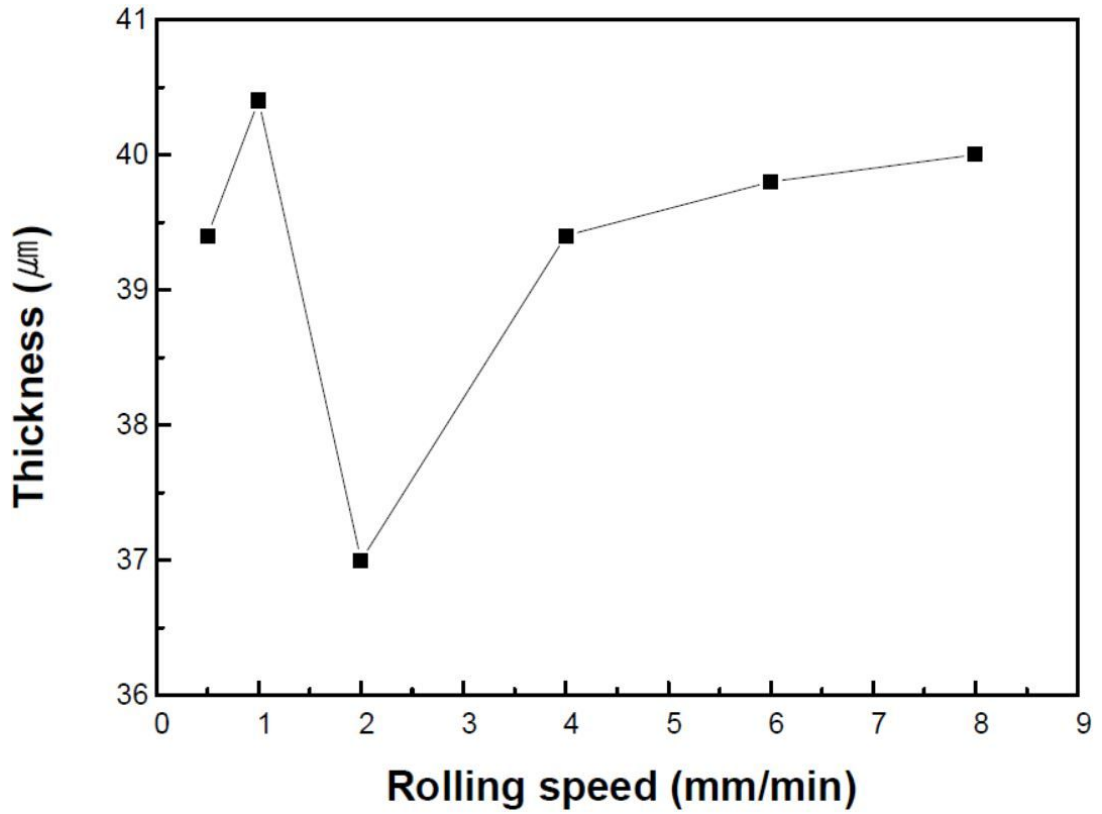


Fig. 4.7. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=100\mu\text{m}$) with the rolling speed.

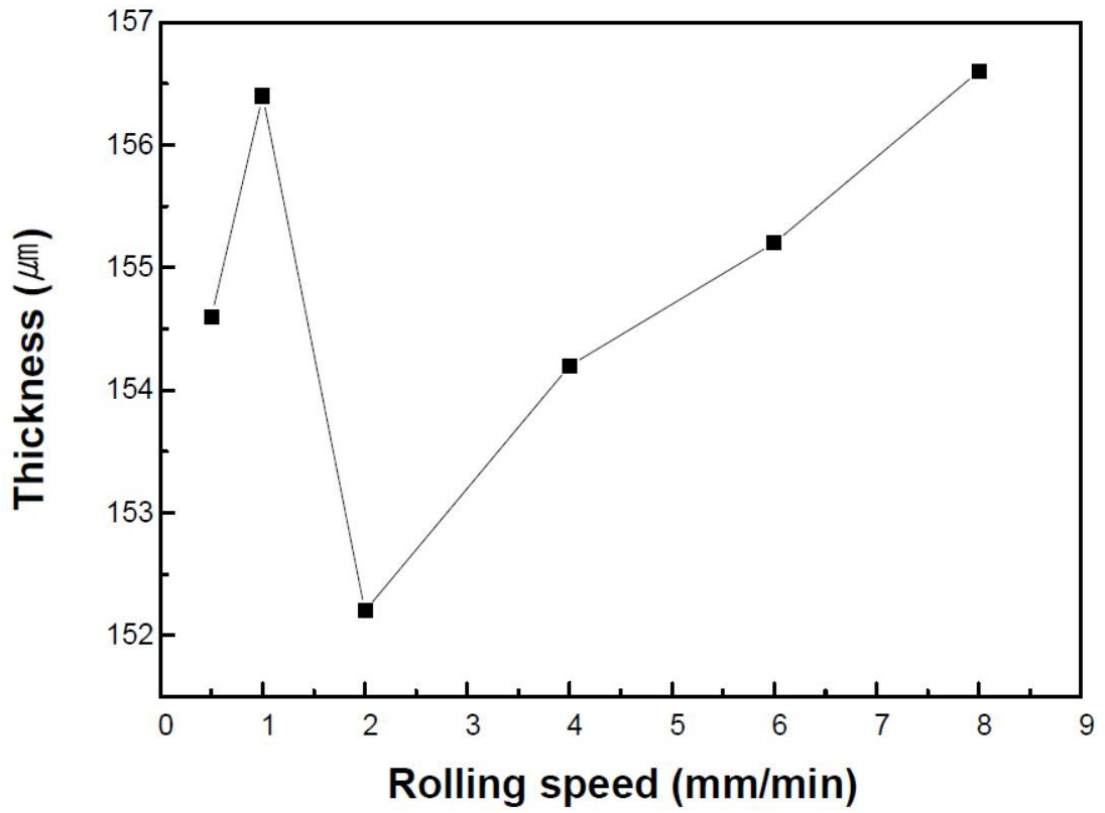


Fig. 4.8. Change in thickness of the Dynalloy($\varnothing=250\mu m$) with the rolling speed.

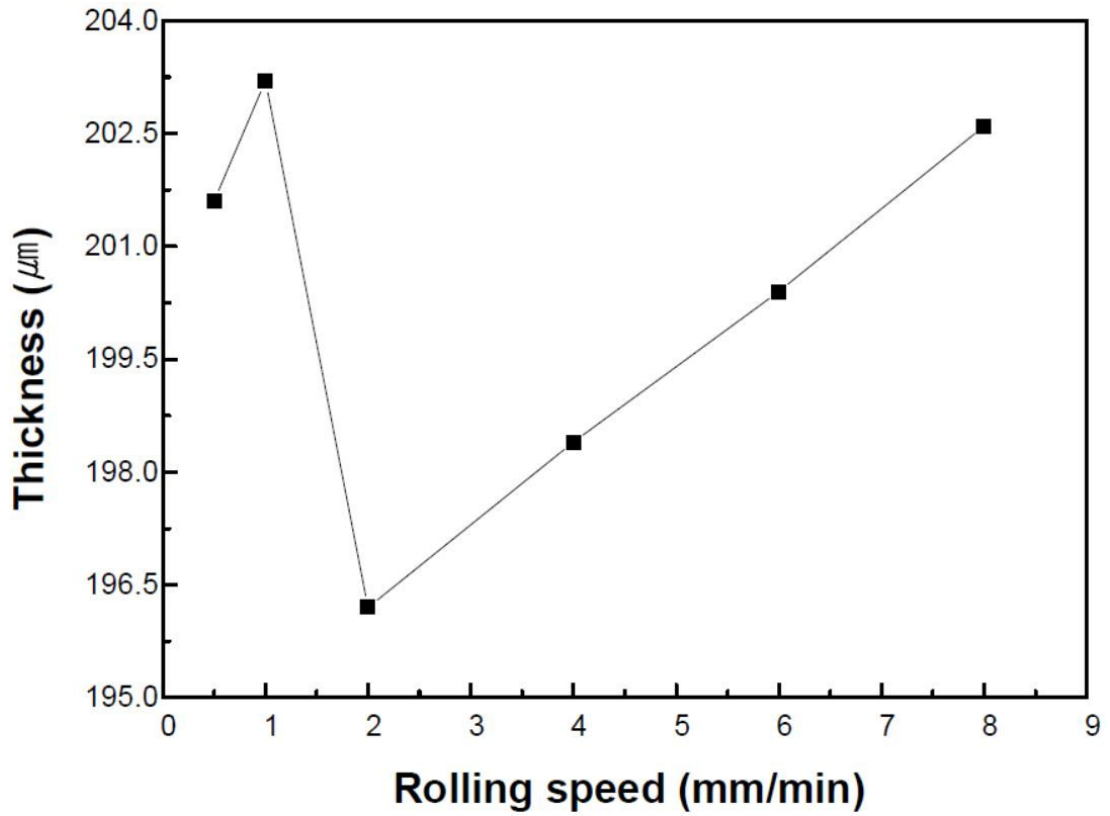


Fig. 4.9. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=300\mu\text{m}$) with the rolling speed.

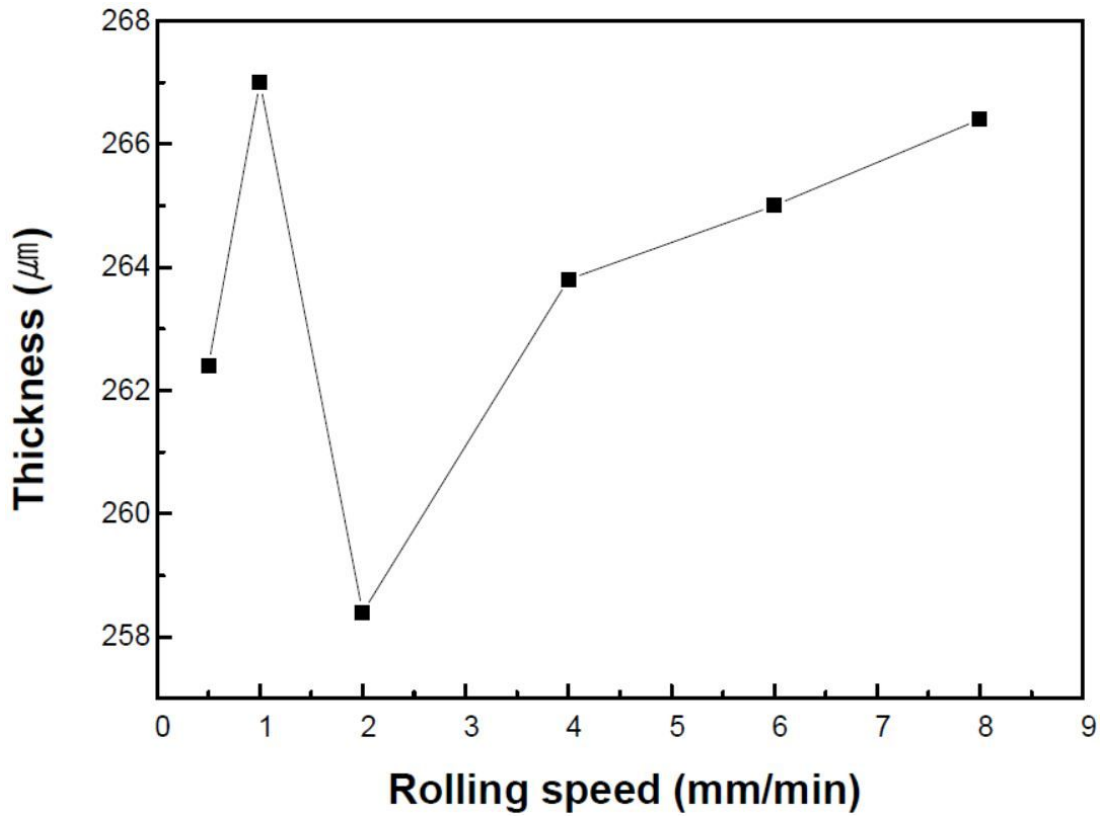


Fig. 4.10. Change in thickness of the Flexinol($\varnothing=500\mu m$) with the rolling speed.

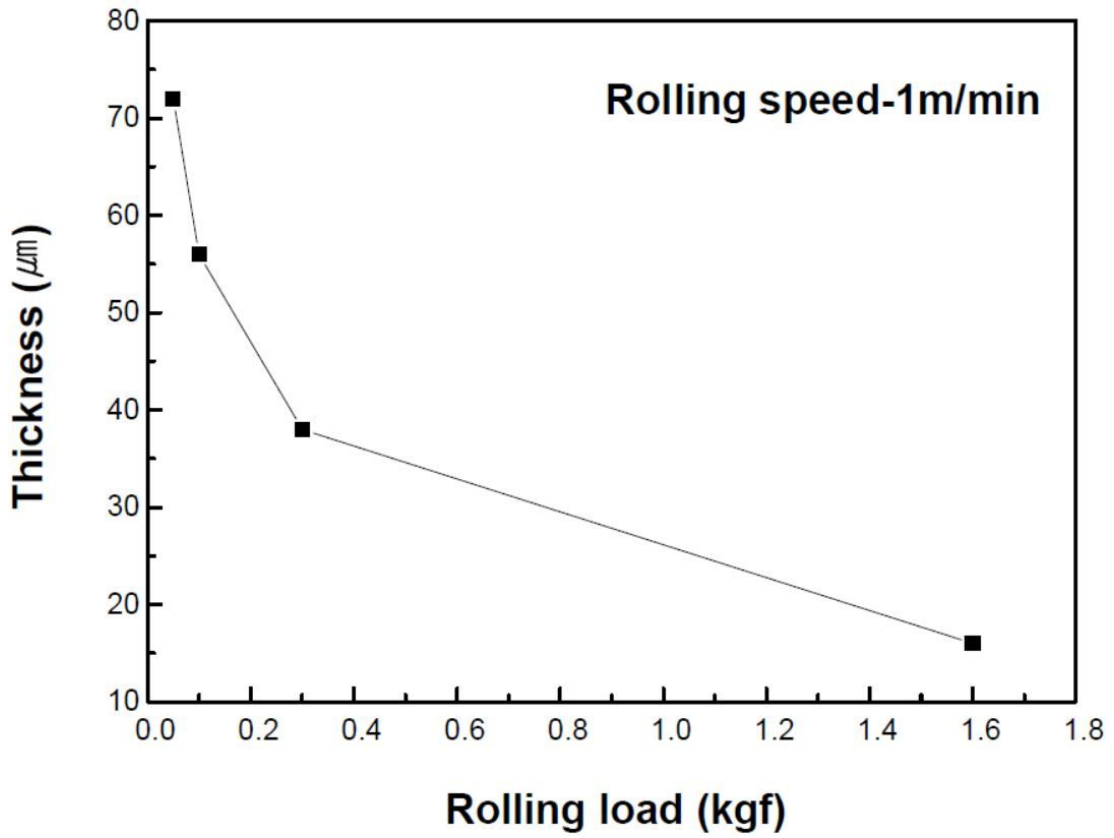


Fig. 4.11. Change in thickness with diameter of Dynalloy($\text{Ø}=100\mu\text{m}$) with rolling load.

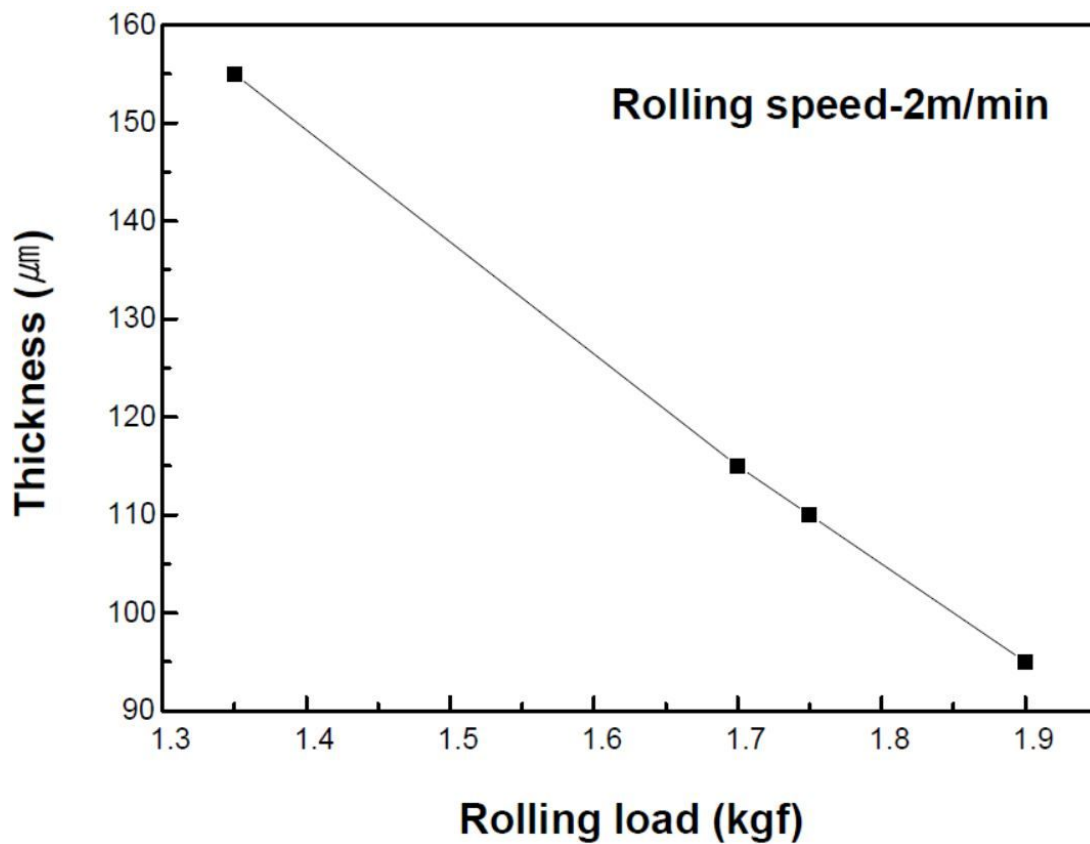


Fig. 4.12. Change in thickness with diameter of Flexinol($\varnothing=300\mu\text{m}$) with rolling load.

Table 4.1. Thickness reduction rate of diameter 100, 250, 300, 500 μ m according to initial annealing

$\varnothing=100\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow 450 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \rightarrow$ CR) 2m/min	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
	100	26	25	23	21	20	20

$\varnothing=250\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow 450 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \rightarrow$ CR) 2m/min	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
	250	121	117	115	114	113	113

$\varnothing=300\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow 450 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \rightarrow$ CR) 2m/min	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
	300	138	131	129	127	126	126

$\varnothing=500\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow 450 $^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \rightarrow$ CR) 2m/min	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
	500	167	158	148	140	138	138

Table 4.2. Thickness reduction rate of diameter 100, 250, 300, 500 μm according to rolling speed

$\varnothing=100\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow CR)	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
0.5m/min	100	36	34	33	32	31	31
1m/min	100	36	35	34	33	32	32
2m/min	100	34	32	31	30	29	29
4m/min	100	36	34	33	32	31	31
6m/min	100	36	35	34	32	31	31
8m/min	100	37	35	34	32	31	31

$\varnothing=250\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow CR)	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
0.5m/min	250	137	130	128	126	126	126
1m/min	250	138	131	129	128	128	128
2m/min	250	133	127	126	125	125	125
4m/min	250	137	129	127	126	126	126
6m/min	250	138	129	128	127	127	127
8m/min	250	139	131	129	128	128	128

$\varnothing=300\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow CR)	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6pass
0.5m/min	300	180	171	165	164	164	164
1m/min	300	181	173	167	165	165	165
2m/min	300	175	165	161	160	160	160
4m/min	300	177	166	163	162	162	162
6m/min	300	179	170	164	163	163	163
8m/min	300	182	172	166	165	164	164

$\varnothing=500\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow CR)	0Pass	1Pass	2Pass	3Pass	4Pass	5Pass	6Pass
0.5m/min	500	289	210	206	205	205	205
1m/min	500	292	212	209	208	207	207
2m/min	500	283	203	202	202	201	201
4m/min	500	288	208	207	206	205	205
6m/min	500	289	209	208	207	206	206
8m/min	500	290	211	209	208	207	207

Table 4.3. Thickness reduction rate of diameter 100, 300 μm according to rolling load

$\varnothing=100\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow CR)	Rolling Load(kgf)	Thickness(μm)	Remarks
	1.60	16	1m/min
	0.30	38	
	0.10	56	
	0.05	72	

$\varnothing=300\mu\text{m}$ (As-received \rightarrow CR)	Rolling Load(kgf)	Thickness(μm)	Remarks
	1.9	95	2m/min
	1.75	110	
	1.7	115	
	1.35	155	

4. 2. 어닐링온도에 따른 경도변화

Fig. 4.13은 as-received의 원형선재 및 각각 35%, 50%, 및 65%의 압하율로 냉간압연한 리본 단면의 위치에 따른 경도시험 결과를 나타낸다. 냉간압연 전 원형 선재의 경우 평균 211Hv의 경도 값을 나타낸다. 그러나 압하량 35%의 경우 리본 중심부분은 322Hv, 가장자리부분은 220~231Hv, 50%의 경우는 중심 부분이 357Hv, 가장자리부분은 253~294Hv, 65%는 중심부분이 360Hv, 가장자리는 281~309Hv로 시편의 중심부분에서 가장 큰 경도 값을 나타낸다. 이러한 이유는 원형의 단면을 갖는 원형선재를 냉간압연 하였으므로 동일한 압하율에서도 가장자리 보다는 중심부의 소성 변형량이 더 커서 가공경화 되는 정도가 더 크기 때문이다. 또한, 압하율이 50, 65%로 증가하더라도 경도의 편차는 발생하나 그 차이는 압하량이 증가할수록 감소하였다. 동일한 압하량에서도 위치(중심부 또는 가장자리)에 따라 다른 경도값을 나타내므로 이러한 경도 편차는 재결정 또는 상변태에 다른 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 경도 편차는 프로세스 어닐링 또는 형상기억처리 시 필수적으로 고려하여야 할 사항 이다.

어닐링온도에 따른 경도 변화를 조사하기 위하여 각기 다른 온도에서 어닐링 하여 경도변화를 그래프로 나타내었으며 그 결과는 Fig. 4.14와 같다. As-received 선재 및 35%, 50% 및 65%의 압하율로 냉간압연한 경도와 250℃에서 어닐링한 경도 값은 큰 차이가 없었으며, 어닐링 온도가 350~550℃로 증가함에 따라 경도 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 어닐링 온도에 따른 경도 값은 $0\% < 35\% < 50\% < 65\%$ 순으로 0%가 가장 낮고 65%가 가장 높았으며, 어닐링 온도가 상승함에 따라 경도 값은 감소하였다. 압하율이 증가함에 따라 경도가 증가한 이유는 마르텐사이트 상에서 가공에 의해 증가된 격자결함의 기인 때문이라고 할 수 있으며[37], 냉간압연중에도 도입된 전위밀도의 증가에 의해 가공경화가 되기 때문이다. 이 때문에 가장 가공도가 높은 65%의 압하율로 냉간압연한 시편이 가장 많은 응력을 받아 전위가 가장 많이 생성되기 때문에 경도가 가장 높다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 경도가 낮아지는 이유는 어닐링 온도가 증가하면 할수록 재결정 온도에 가까워져 회복 → 재결정 → 결정립 성장 등을 거치는데 이때, 가공에 의한 전위들이 소멸하고 결정립 크기가 성장함에 따라 경도가 감소한다.

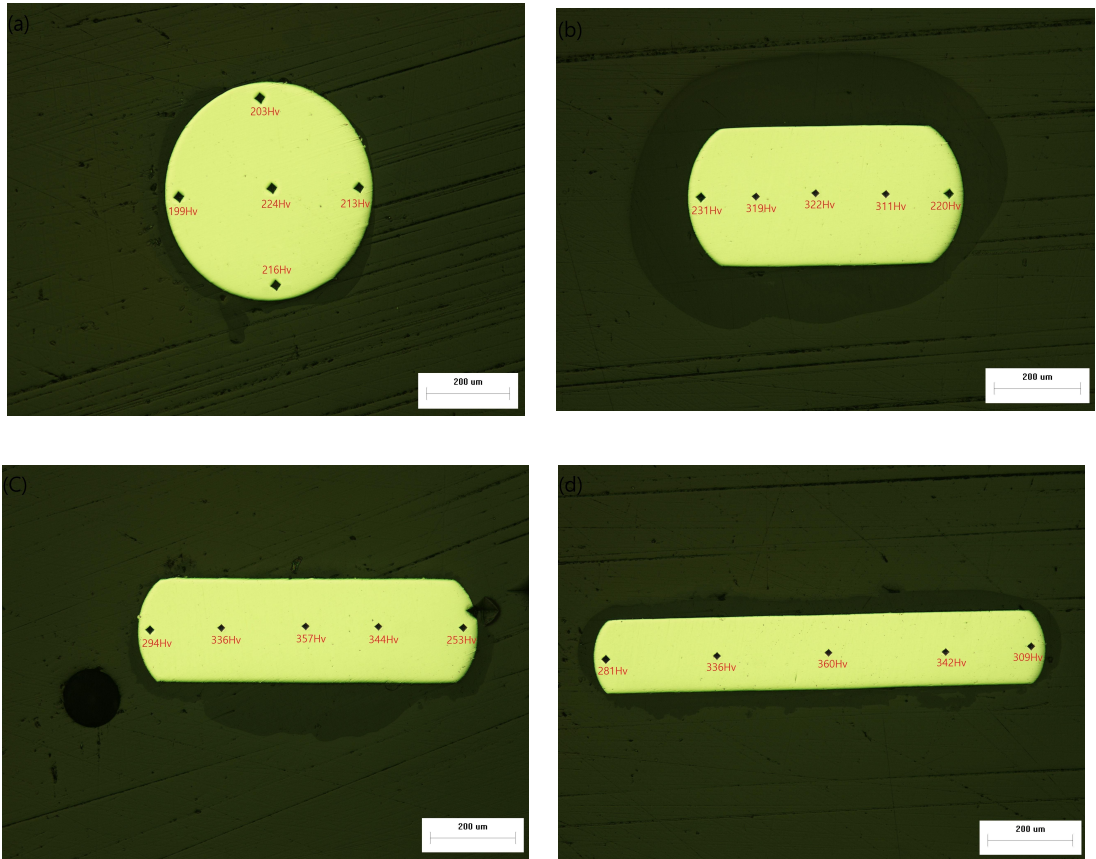


Fig. 4.13. Change in micro-vickers hardness number with reduction ratio; (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65%.

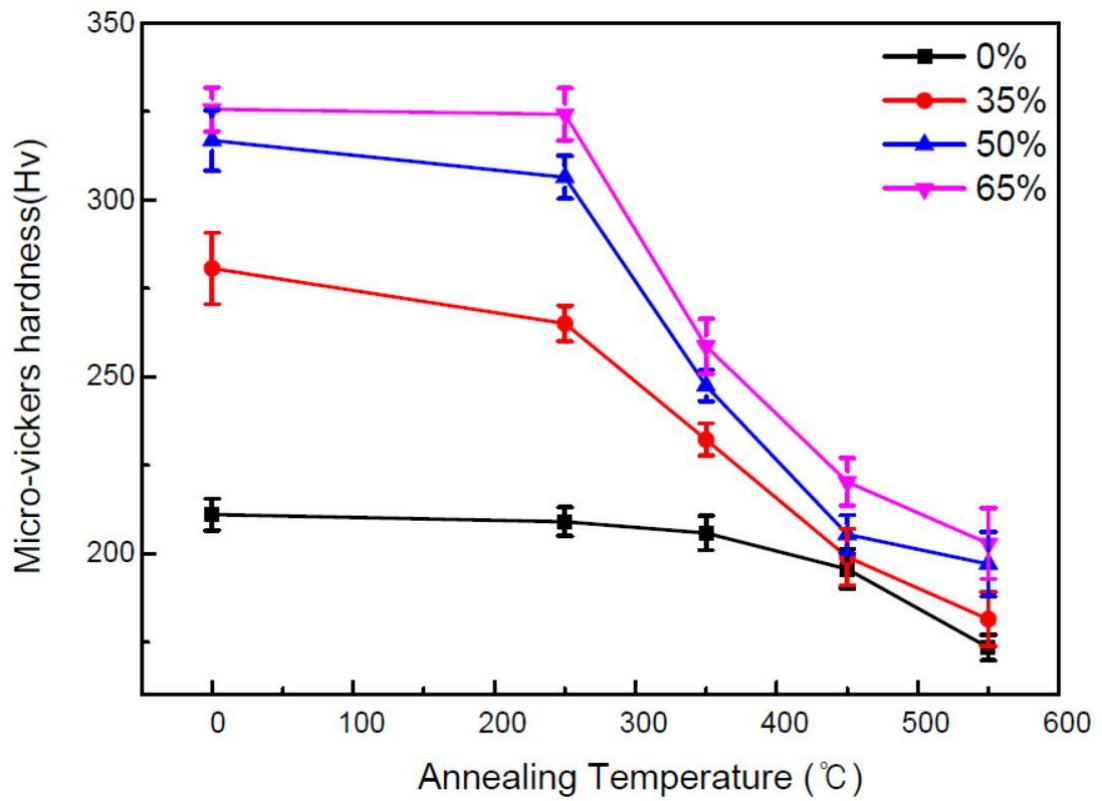


Fig. 4.14. Change in hardness according to annealing temperature; 0, 35, 50 and 65% cold-rolled.

4. 3. As-received 선재 및 리본의 열분석

어닐링 온도에 따른 상변태 특성이 다른 선재 및 리본들에 대하여 열분석을 실시하였다. Fig. 4.15 ~ 4.18은 as-received 상태의 선재와 35, 50 및 65%의 압하율로 각각 압연한 리본의 열분석을 실시한 결과를 나타낸다. Fig. 4.15에서 보는 바와 같이 as-received 상태의 경우에는 냉각 시 B2 → R → B19' 마르텐사이트 변태에 따른 발열반응이, 가열 시에는 B19' → B2 역변태에 따른 흡열반응이 나타났다. 하지만, Fig. 4.16 ~ 4.18과 같이 냉간압연한 리본에서는 어떠한 상변태도 일어나지 않았으며 그 이유는 가공 조직에서는 마르텐사이트 변태 및 이의 역변태가 일어나기 어렵기 때문이다.

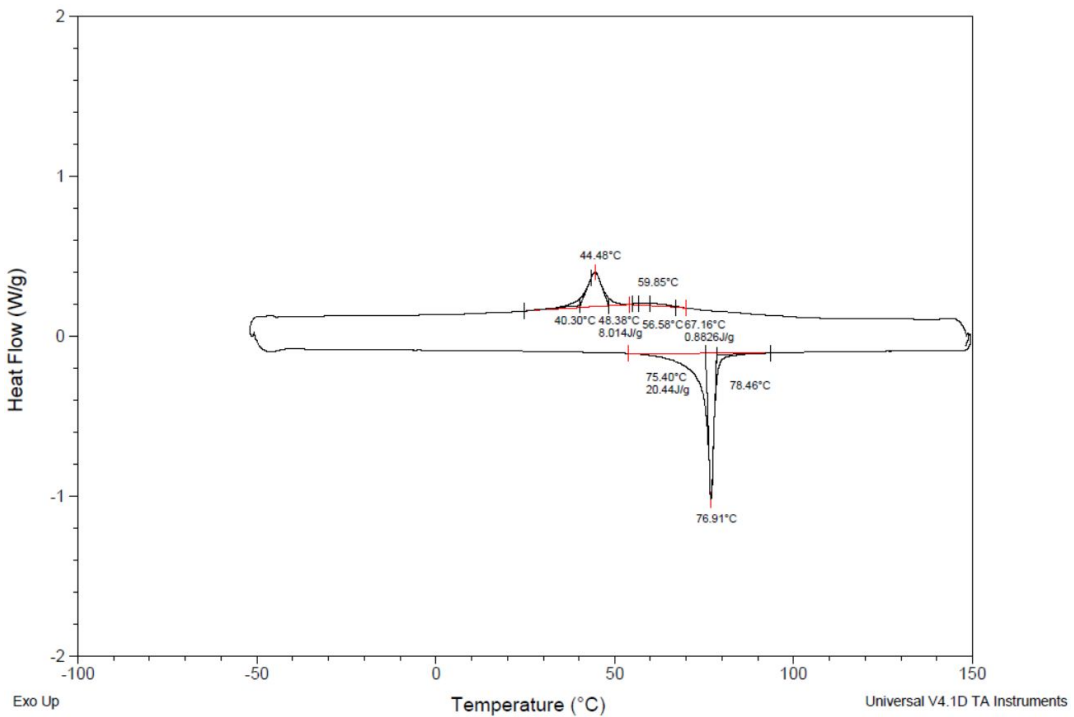


Fig. 4.15. DSC thermogram of as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire.

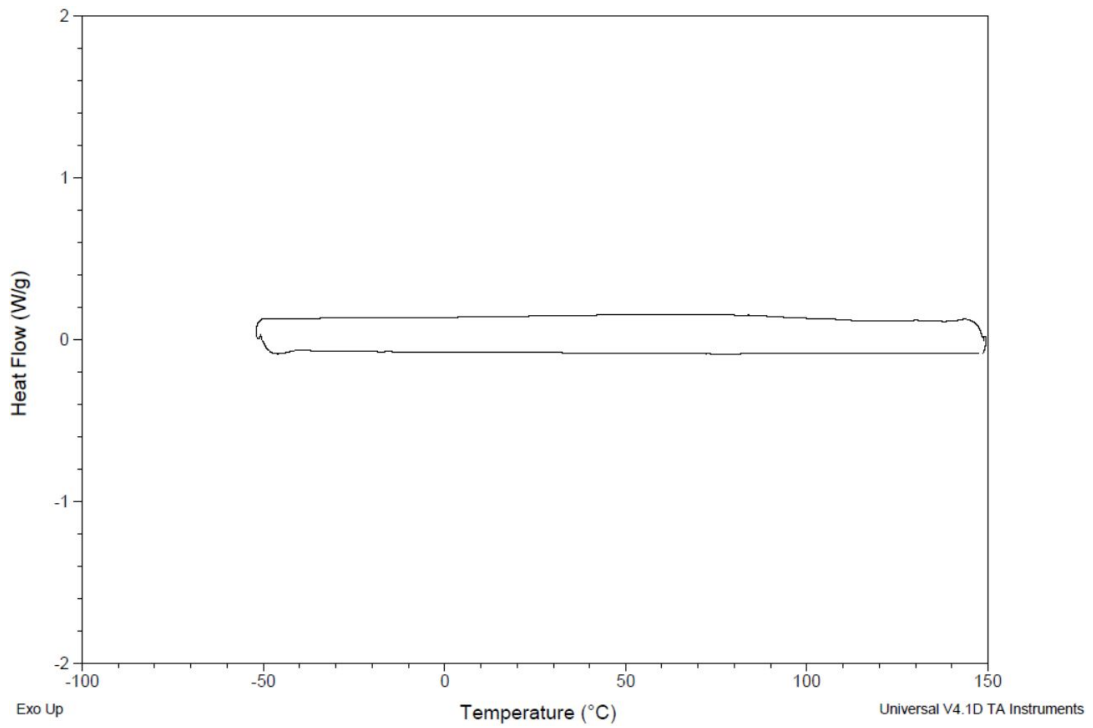


Fig. 4.16. DSC thermogram of the 35% cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon.

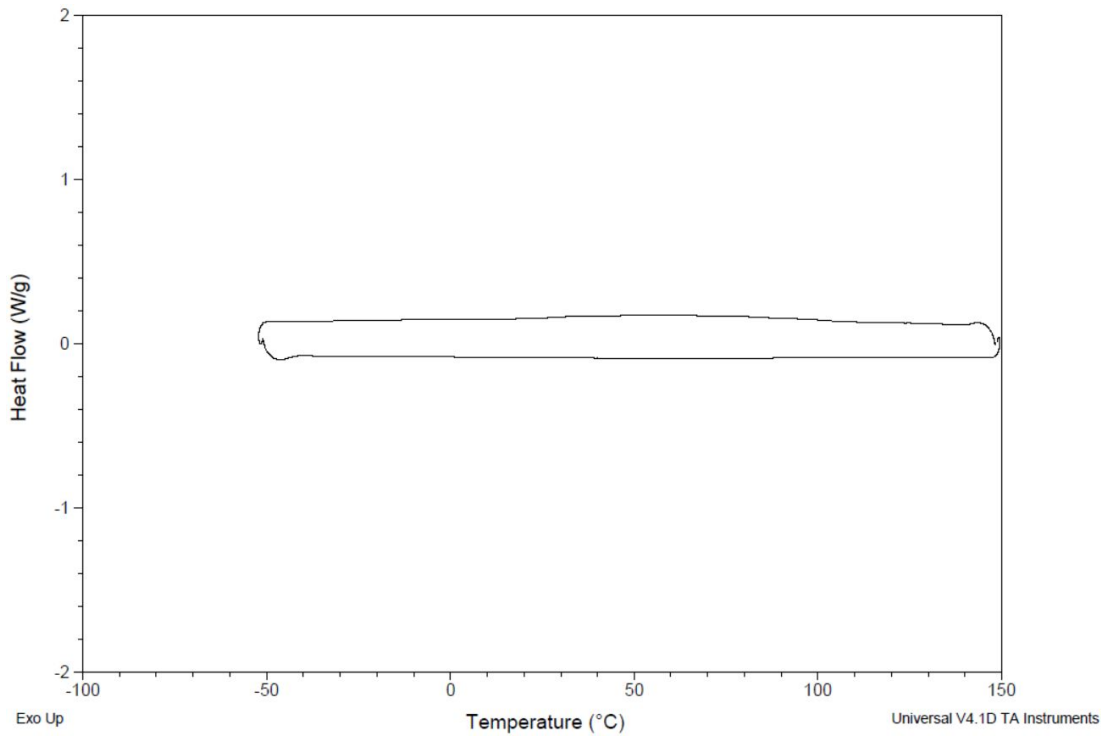


Fig. 4.17. DSC thermogram of the 50% cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon.

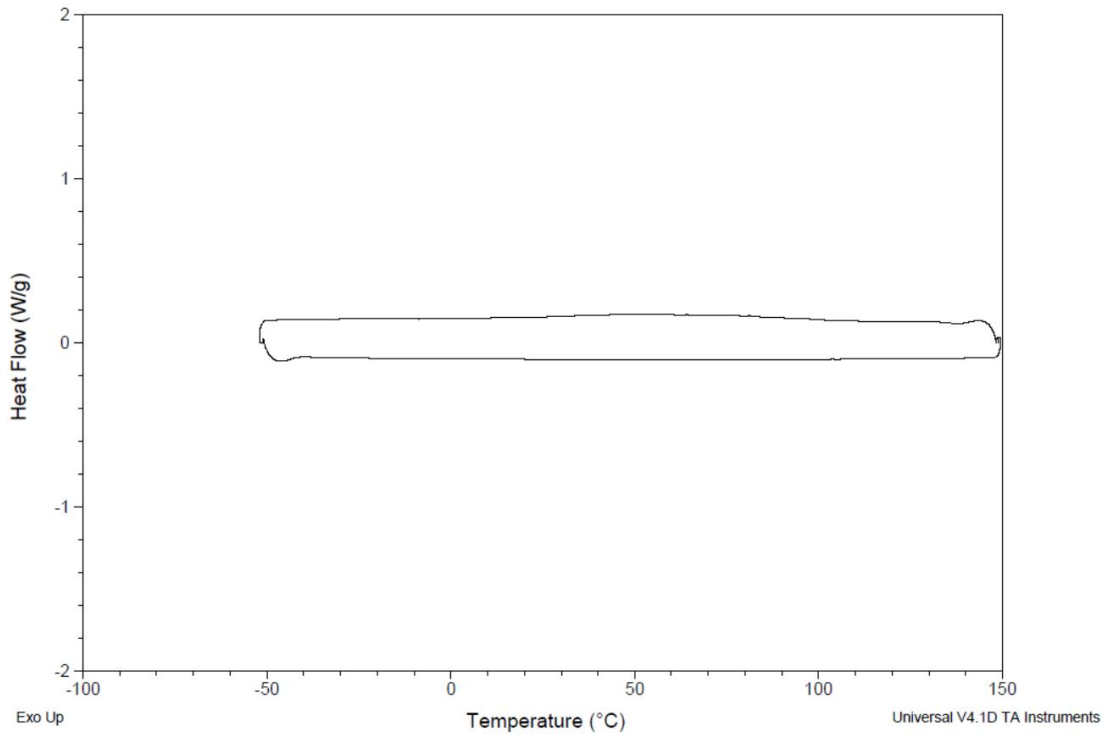


Fig. 4.18. DSC thermogram of the 65% cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon.

4. 4. 어닐링 온도에 따른 상변태 특성

Ni-Ti계 합금에서 가열·냉각 시 마르텐사이트 변태는 합금조성, 미세조직, 가공도 및 열처리 등에 따라서 다르게 나타난다. B19' 마르텐사이트 변태는 B2상, R상 또는 B19' 마르텐사이트 상의 화학적 자유에너지차 및 기계적 자유에너지 차이에 의한 변태구동에 의해서 일어나게 되며 이러한 변태구동력은 합금조성, 가공도 및 어닐링 처리조건 등에 따라 다르다. 형상기억합금은 소성가공(인발 또는 압연 등)온도인 실온 근처에서 어떠한 상(Phase)인가에 따라서 변형의 정도가 크게 달라지며 이러한 변형의 정도는 가공열처리에 따른 상변태의 종류, 상변태 온도 또는 재결정의 유무에 따라 다르게 나타난다. As-received의 선재 상태에서 각기 다른 압하율로 냉간 압연된 리본을 어닐링 온도에 따른 상변태 특성을 비교하고자 250 ~ 550°C의 어닐링 온도 구간에서 열분석을 실시하였다. As-received의 선재와 두께 감소율 35, 50 및 65%로 압연한 리본을 어닐링 온도에 따른 가열·냉각 시 상변태 특성의 변화를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 4.19 ~ Fig. 4.26과 같다.

Fig. 4.19 및 Fig. 4.20은 as-received 상태의 선재를 어닐링 온도에 따른 열분석 곡선으로 나타낸 것이다. 냉각 시 얻어진 열분석곡선인 Fig. 4.19를 보면 냉각 시 발열피크에서는 실온 이상에서 B2 → R → B19' 상변태가 일어나며 어닐링 온도가 상승함에 따라 R상 변태온도(R_s 온도)는 감소하였으며, 450°C 이상에서는 회복 및 재결정이 일어남에 따라 R상이 소멸하여 B2 → R상 변태가 일어나지 않았다. 또한, B19' 마르텐사이트 변태온도가 상승함과 동시에, 변태히스테리시스(Transformation hysteresis)는 감소하였다. Fig. 4.20은 가열 시 얻어진 흡열피크이며, B19' → B2의 상변태가 일어났다. 250~350°C의 어닐링 온도까지는 역변태 온도의 큰 변화는 없었으나, R상 변태가 소멸되는 450°C 이상에서는 역변태 온도가 증가하는 것으로 나타났다. As-received 선재에서는 어닐링 하지 않은 선재부터 350°C까지, 35%에서는 250~350°C, 50 및 65%에서는 350°C의 어닐링 온도에서 R상 변태, 마르텐사이트 및 역변태 유무 등이 다르게 나타나지만, 어닐링 온도가 450~550°C로 증가함에 따라 as-received 선재를 비롯해 각기 다른 압하율로 압연한 리본에서는 마르텐사이트 및 역변태 온도와 특성 등이 비슷한 경향을 보이며 R상은 모두 소멸되었다. 35% 냉간압연한 Fig. 4.21을 보면 냉간압연한 리본에서는 냉각 시 발열피크에서는 상변태에 해당하는 피크는 나타나지 않았으며, 어닐링 온도가 250 및 350°C

에서는 B2 → R → B19'에 해당하는 상변태가 나타났다. 그리고 450~550°C로 어닐링 온도가 증가함에 따라 R상은 소멸되고, B2 → B19'의 상변태가 나타났다. Fig. 4.22에서 보는바와 같이 가열 시 흡열 피크 또한 냉간압연한 리본에서는 어떠한 상변태도 일어나지 않았으며 어닐링 온도가 250~550°C로 증가함에 따라 B19' → B2상의 상변태가 나타났다.

Fig. 4.23 ~ Fig. 4.26을 보면 35%의 압하율로 냉간압연한 리본과는 다르게 50, 65%의 압하율로 압연한 리본에서는 250°C의 어닐링 온도에서도 어떠한 상변태 특성이 나타나지 않다가 350°C 이상의 어닐링 온도에서부터 상변태 특성이 나타나기 시작하였다. Fig. 4. 23을 보면 냉각 시 냉간압연한 상태와 250°C에서 어닐링 한 발열피크에서는 어떠한 상변태 특성도 보이지 않다가 350°C의 어닐링 온도에서는 냉각 시 발열피크에서 B2 → R → B19'의 변태특성이 나타났다. Fig. 4.24는 가열 시 흡열피크이며 발열피크와 마찬가지로 어닐링 하지 않은 리본과 250°C에서 어닐링 한 리본에서는 어떠한 상변태 특성도 나타나지 않았으며, 350°C의 어닐링 온도에서 B19' → B2의 상변태 특성이 나타났다.

Fig. 4.25와 4.26 또한 50%의 압하율로 냉간압연한 리본과 마찬가지로 냉각 시 발열피크와, 가열 시 흡열피크에서 상변태 특성이 나타나지 않았으며 다른 점은 어닐링 온도 350°C에서의 B19'의 온도가 50%는 약 15°C, 65%는 약 -28°C로 달랐다. 이러한 이유는 냉간가공량과 관련이 있다고 판단된다. 그리고 35, 50 및 65%의 가공도에 따른 어닐링 온도 및 상변태 특성을 비교하였을 때, 가공도가 많으면 가공도가 적은 것보다 더 높은 온도로 어닐링을 해야 상변태 특성이 나타나며 이에 따라 형상기억 효과 또한 나타난다는 것을 알 수가 있다. 앞에서 언급한바와 같이, 마르텐사이트 변태는 전단변태에 의해 일어나는 상변태 이므로 소성가공에 의해 전위 등과 같은 격자결함이 존재하면 상변태는 억제된다. 즉, 가공도가 높으면 높을수록 소성가공에 의한 전위등과 격자결함이 더 많이 존재하기 때문에 상변태가 일어나기 위해서는 전위 및 격자결함이 충분히 해소될 수 있는 더 많은 시간 또는 더 높은 어닐링 온도가 필요하다.

결과적으로, 어닐링 온도가 450°C이상에 마르텐사이트 온도가 급격히 증가하는데 이는 어닐링처리에 의해 회복 및 재결정이 충분히 진행되어 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 더 높은 온도에서 쉽게 일어나기 때문이다. B19' 변태는 B2상, R상 또는 B19' 마르텐사이트상의 화학적 자유에너지차 및 기계적 자유에너지 차이에 의한 변태 구동에 의해서 일어나게 되며 이러한 변태구동력은 합금 조성, 가공도 및 어닐링

처리조건 등에 따라 달라지게 된다. 그리고, 가공도와 관계없이 R상 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태에 대한 변태구동력이 감소하며 R상은 소멸하게 된다. 또한 250~350°C 보다는 더 높은 온도인 450°C에서 B19' 마르텐사이트가 눈에 띄게 생성되고 어닐링 온도가 증가함에 따라 B19' 마르텐사이트 및 역변태 온도가 증가한다. 또한 450~550°C에서 어닐링 하면 선재 및 35, 50, 65% 압하율에 관계없이 비슷한 상변태 특성을 나타낸다. 즉, 450°C 이상에서 어닐링 하면 충분한 재결정이 일어나 B2 \rightarrow R 상 변태는 일어나지 않고 B2 \leftrightarrow B19' 변태가 일어나며 변태히스테리시스도 감소하였고, heat flow는 증가하였다. 또한 A_f 온도는 최대 약 107~108°C로 상승하였으며 M_f 온도는 최대 약 63~64°C로 상승하였다. 이러한 결과로 볼 때 상변태의 특성은 어닐링 온도 또는 시간에 크게 의존한다는 것을 알 수 있으며, 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서 마르텐사이트 변태는 합금조성, 결정립 크기, 석출물의 존재 유무 또는 규칙도 등에 의해 매우 민감하게 변화한다[38].

마르텐사이트 변태는 냉각 시 모상 및 마르텐사이트의 열역학적으로 자유에너지가 동일한 T_0 온도이하에서 변태가 일어나지 않고 이보다 더 낮은 온도에서 변태가 시작된다. 이러한 이유는 B2 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태 시 모상과 마르텐사이트 계면에 형성된 탄소성변형에너지 만큼의 여분의 에너지가 필요하기 때문이다[39]. 그러나 역변태시에는 가열에 의한 열적에너지 이외에도 계면에서 발생한 탄성에너지가 역변태를 돕기 때문에 정변태의 경우보다 역변태의 온도구간($A_s \sim A_f$)이 작게 된다. Ti-Ni계 합금에서 B2 \rightarrow 마르텐사이트 변태는 합금조성 또는 가공도에 따라 변태 특성이 다르게 나타나며, Ti 과잉 조성 또는 충분히 어닐링 된 등원자 조성의 Ti-Ni 합금계에서는 직접 B2 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태가 일어난다. 그러나 Ni 과잉 조성 또는 가공열처리 된 등원자 조성의 Ti-Ni 합금계에서는 B2 \rightarrow R상 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태는 냉간인발 \rightarrow 어닐링 처리와 같은 가공열처리에 의해 나타나는 현상으로 가공중에 도입된 전위가 R상 변태의 핵으로 작용하여 냉각중에 B2 \rightarrow R상변태가 일어나게 된다[30].

마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태를 방해하는 전위는 마르텐사이트 베리언트를 blocking하여[40], 상변태가 어려워지며 이러한 전위의 존재 때문에 상변태가 나타나지 않으며 어닐링을 하더라도 전위가 여전히 남아있으면 R상이 존재한다. 그 후, 어닐링 온도나 시간이 증가함에 따라 R상의 조직이 재배열 하면서 R상변태가 조금씩 나타나며, 이후에 어닐링 온도나 시간이 증가함에 따라 R상이 소멸된다. 또한 가공량이 증가하면 마르텐사이트 및 오스테나이트 피크가 브로드 해지는데 이는 내부

상태의 변화에 기인한다. 따라서 어닐링으로 인해 냉간압연 중에 도입된 전위가 소멸되면서 B2 ↔ B19' 변태가 나타나며, 어닐링을 위한 구동력(driving force)은 내부 에너지가 많아 냉간가공이 크면 클수록 좋고 A_f 의 변화는 전위와 관련이 있다[41]. 가공도가 높을수록 마르텐사이트 상의 피크가 브로드하고 heat flow가 낮으며 극심한 소성변형 때문에 높은 에너지 상태를 갖는다. 따라서 오스테나이트 상을 안정화시키고 R상의 생성을 촉진시킨다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 변태온도가 증가하는 이유는 전위의 회복과 관련이 있다[42].

Fig. 4.27 ~ 4.38은 Fig. 4.19 ~ Fig. 4.26의 열분석 곡선으로부터 마르텐사이트 변태온도(M_s , M_p 및 M_f), 역변태 온도(A_s , A_p 및 A_f), R상의 변태온도(R_s , R_p 및 R_f) 및 변태히스테리시스를 나타낸 그래프이며 450°C에서 평균적으로 마르텐사이트 변태 및 역변태의 변태히스테리시스가 가장 작았다.

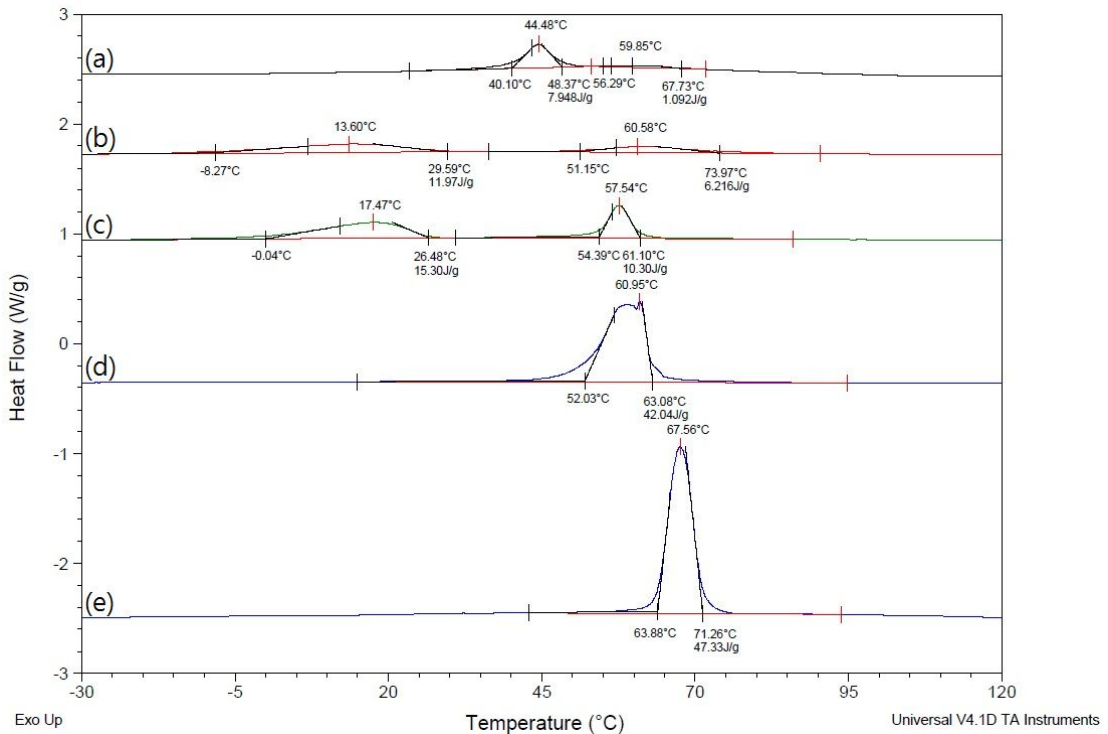


Fig. 4.19. DSC thermograms of forward transformation for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°C x 30min.

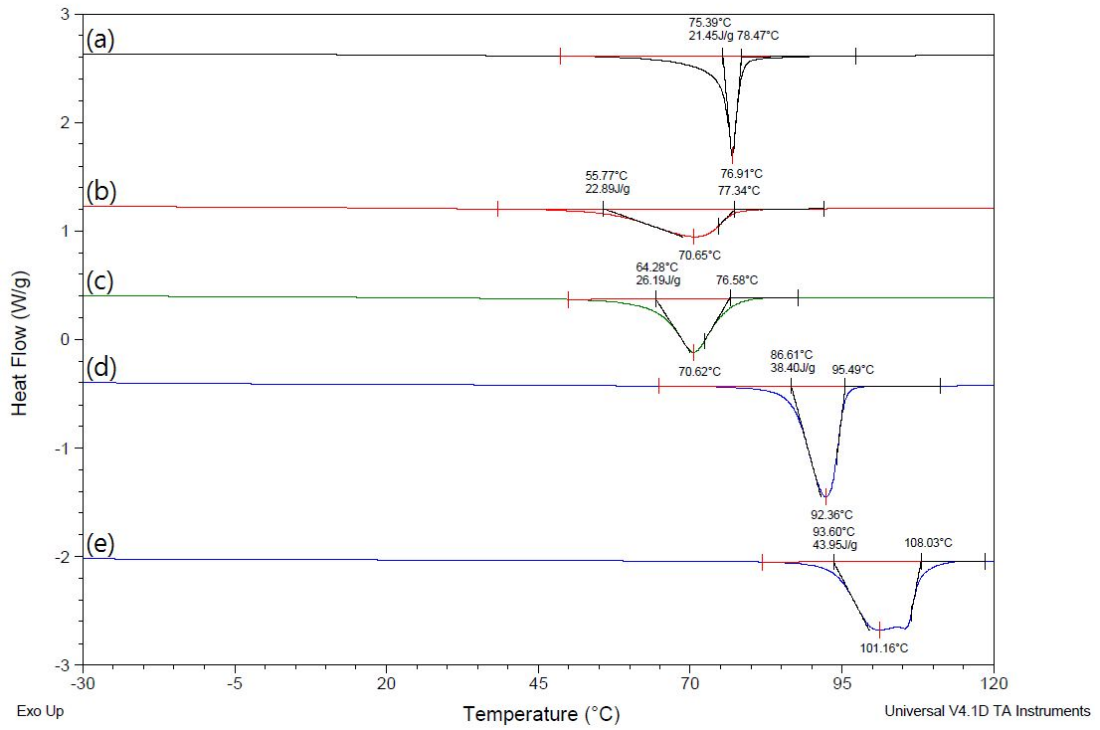


Fig. 4.20. DSC thermograms of reverse transformation for as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°C x 30min.

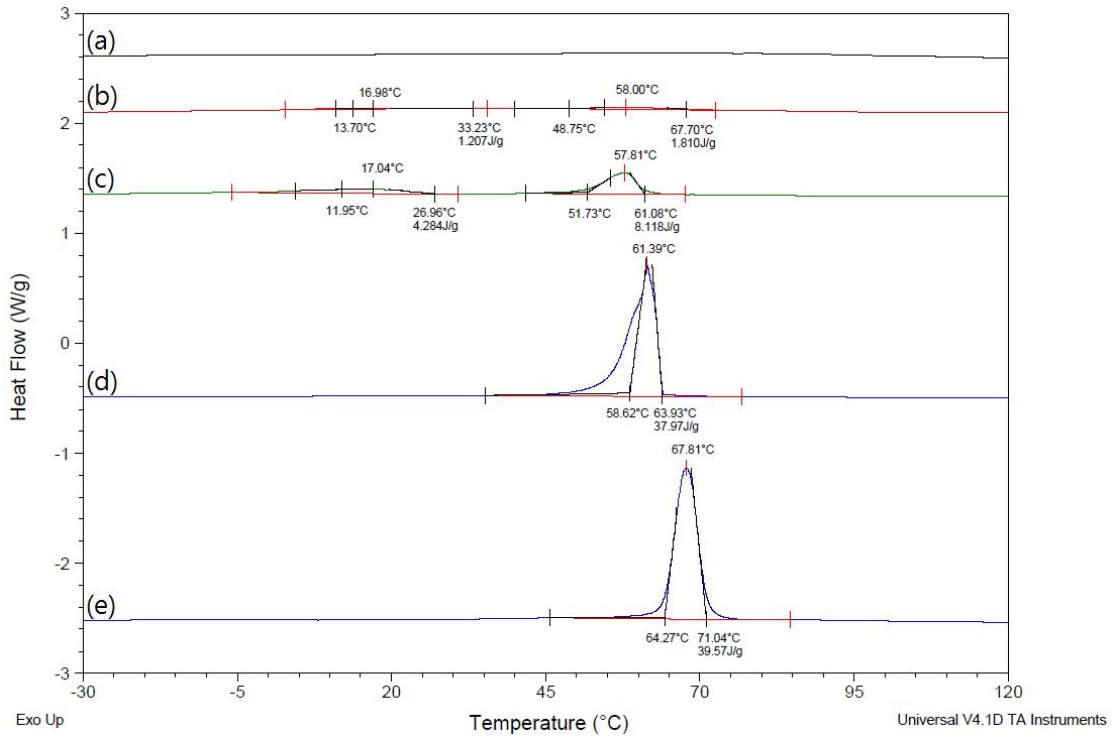


Fig. 4.21. DSC thermograms of forward transformation for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°C x 30min.

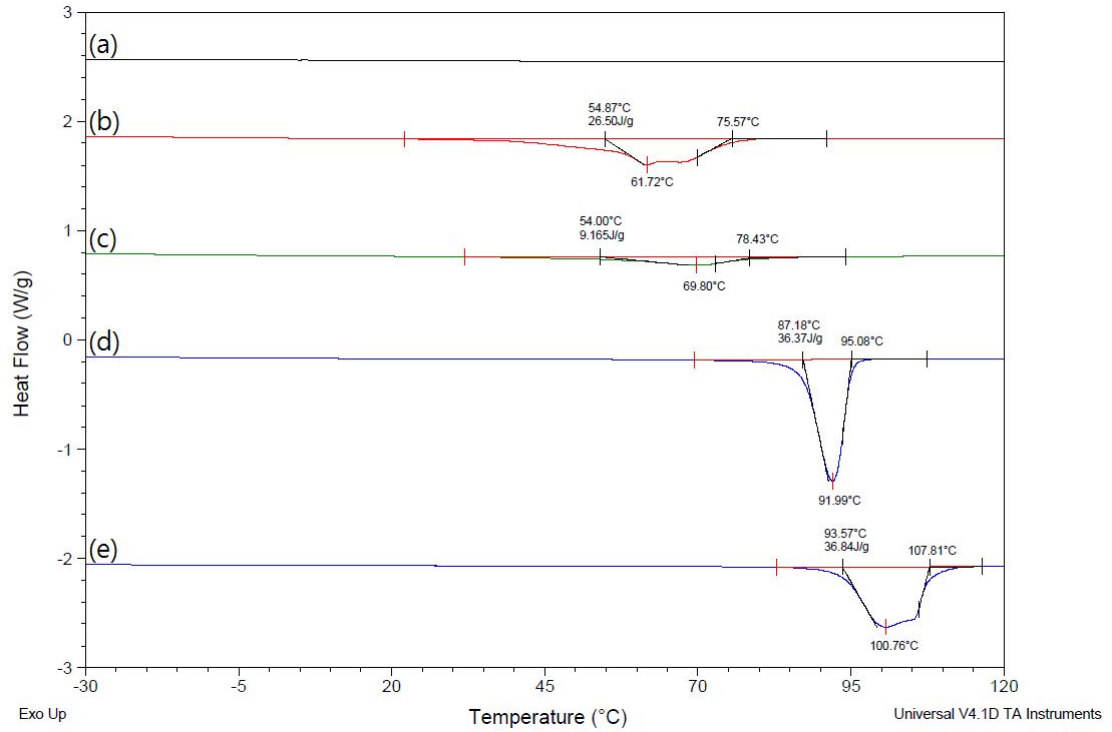


Fig. 4.22. DSC thermograms of reverse transformation for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°C x 30min.

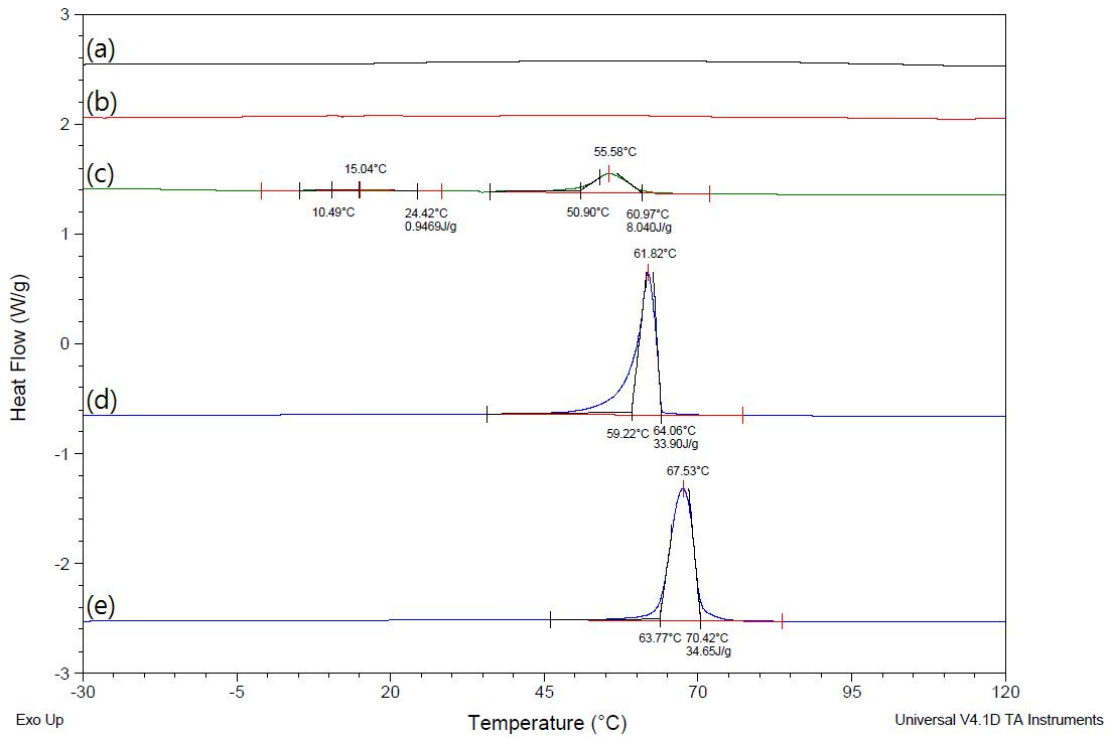


Fig. 4.23. DSC thermograms of forward transformation for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°C x 30min.

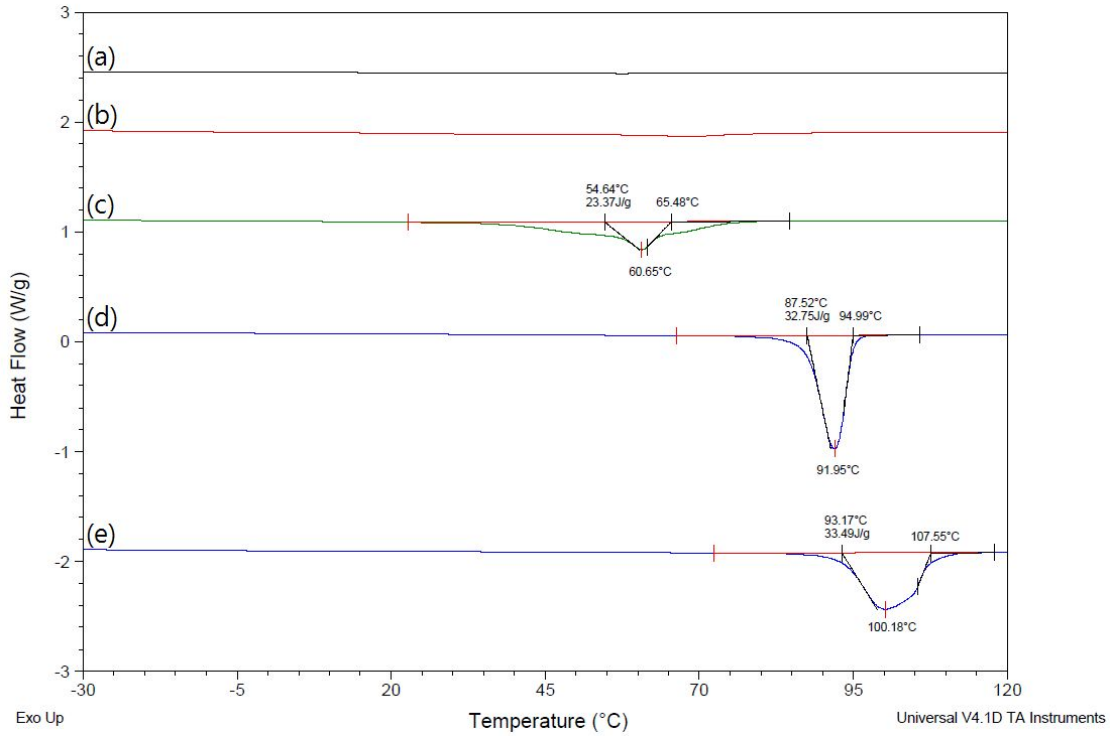


Fig. 4.24. DSC thermograms of reverse transformation for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°C x 30min.

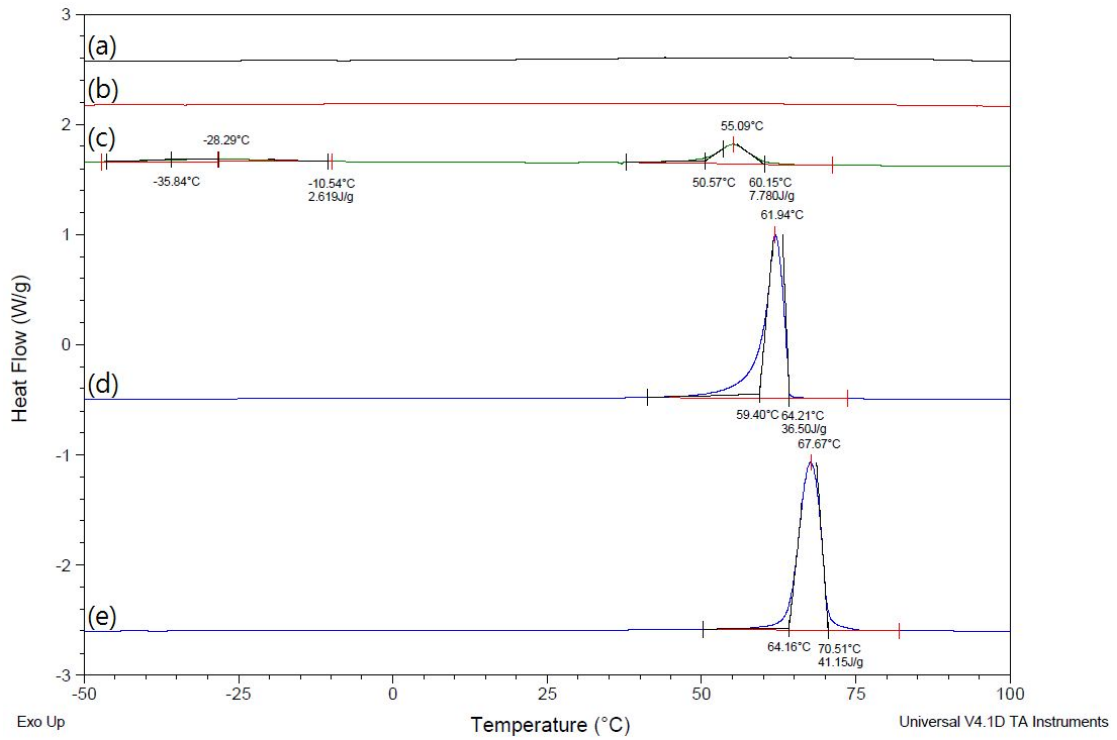


Fig. 4.25. DSC thermograms of forward transformation for 65% Flexinol($\phi=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°Cx30min.

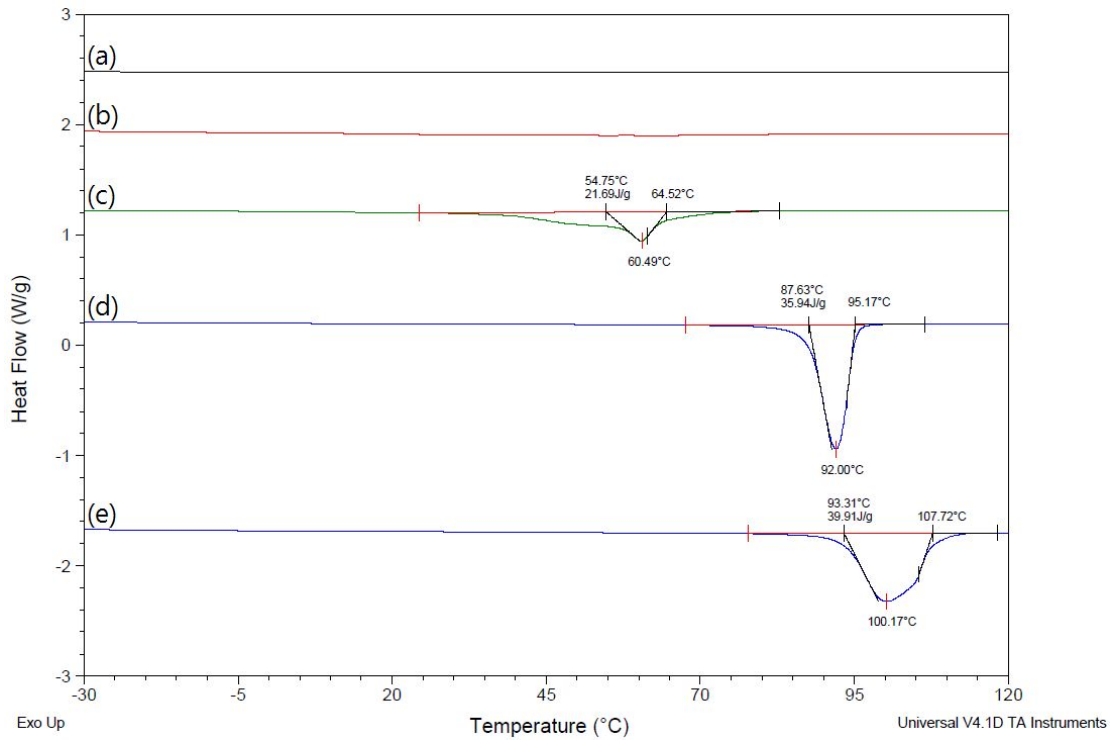


Fig. 4.26. DSC thermograms of reverse transformation for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250 x 30, (d) 350 x 30, (f) 450 x 30 and (h) 550°Cx30min.

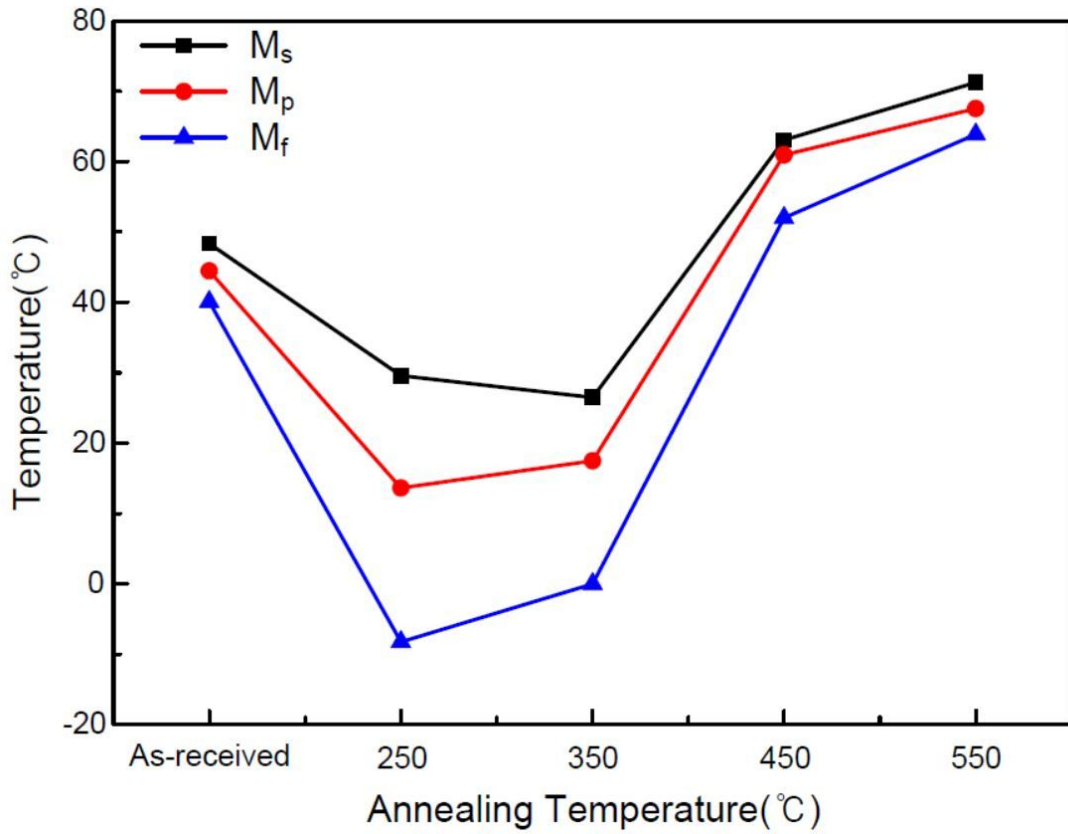


Fig. 4.27. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for as-received Flexinol($\phi=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature.

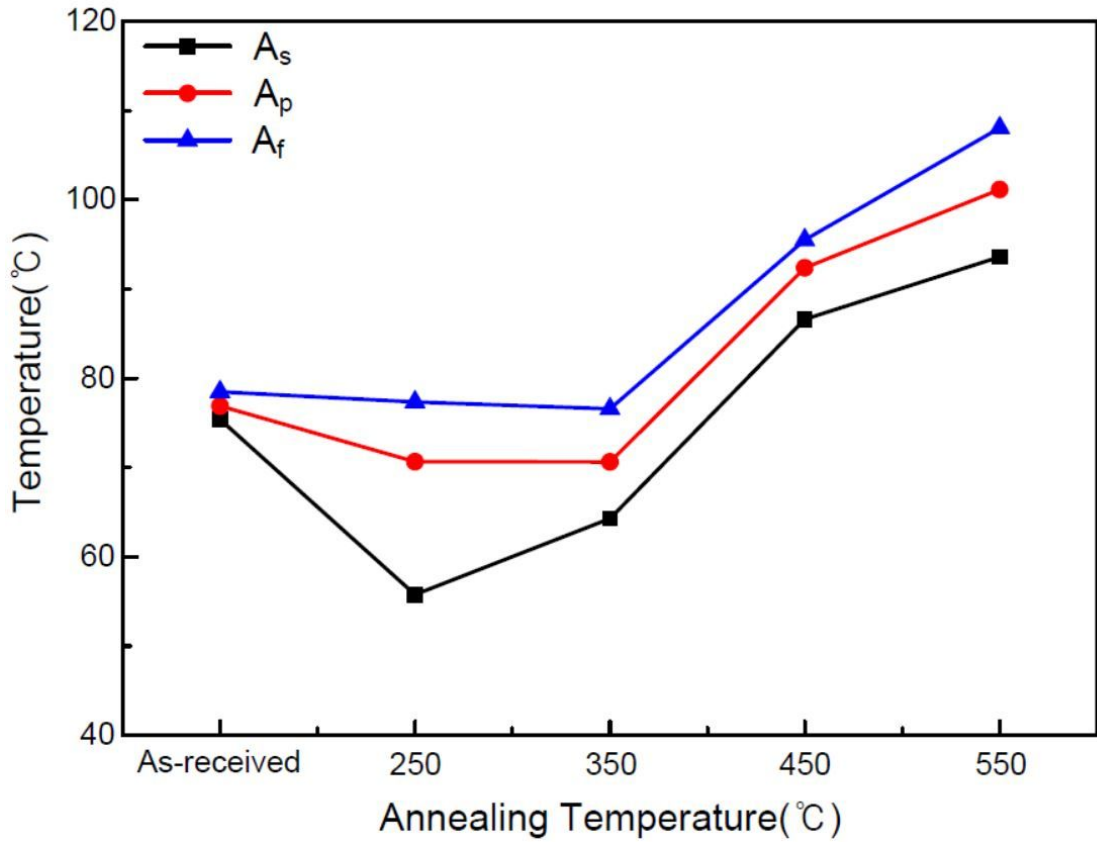


Fig. 4.28. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for as-received Flexinol($\phi=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature.

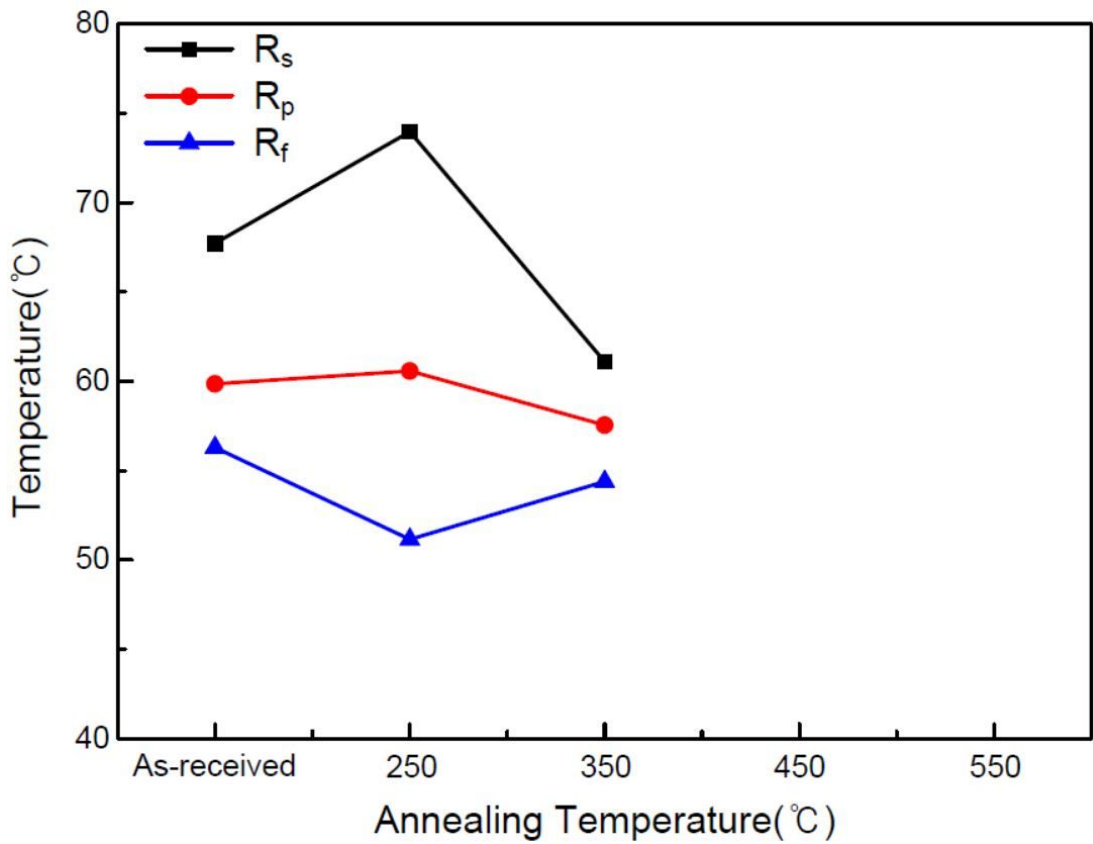


Fig. 4.29. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for as-received Flexinol($\phi=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature.

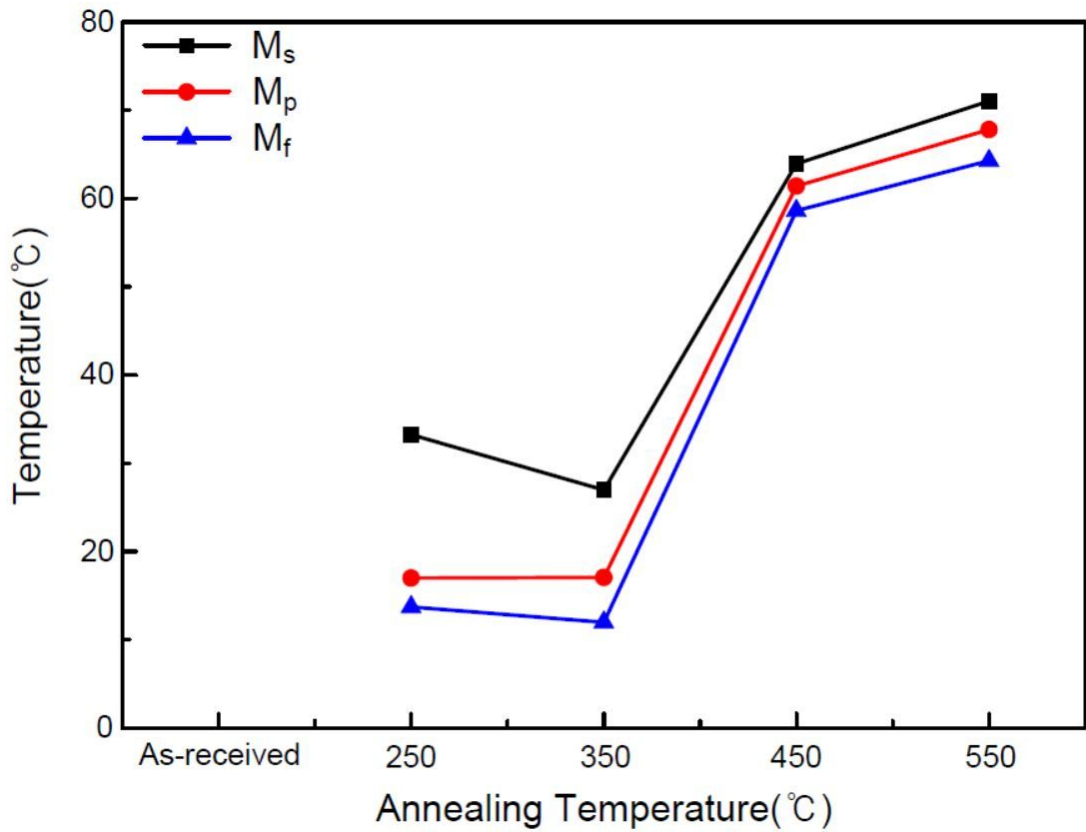


Fig. 4.30. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

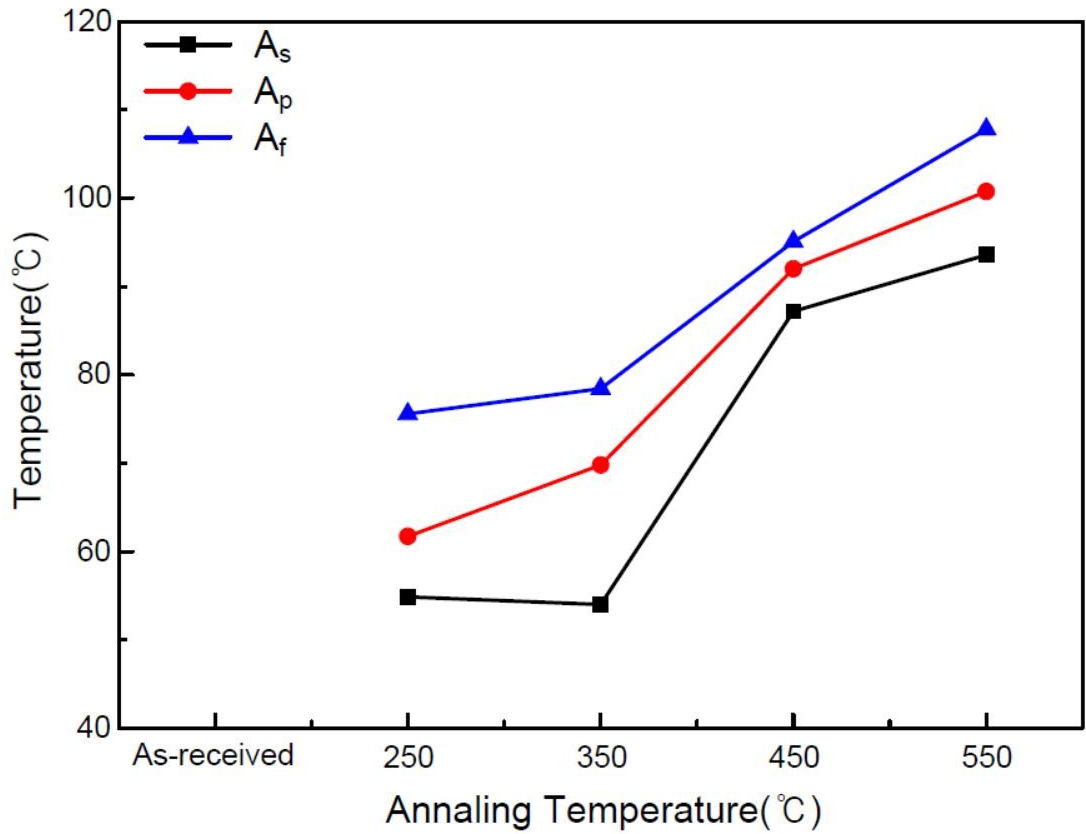


Fig. 4.31. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

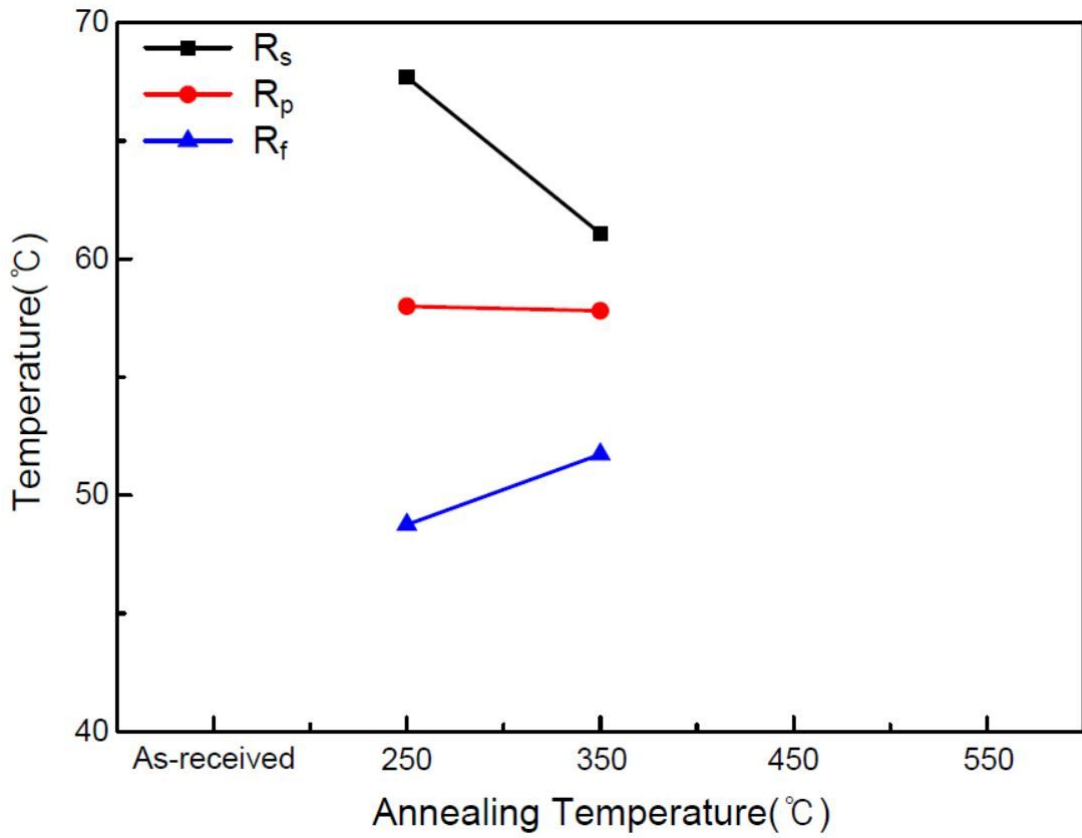


Fig. 4.32. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for 35% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

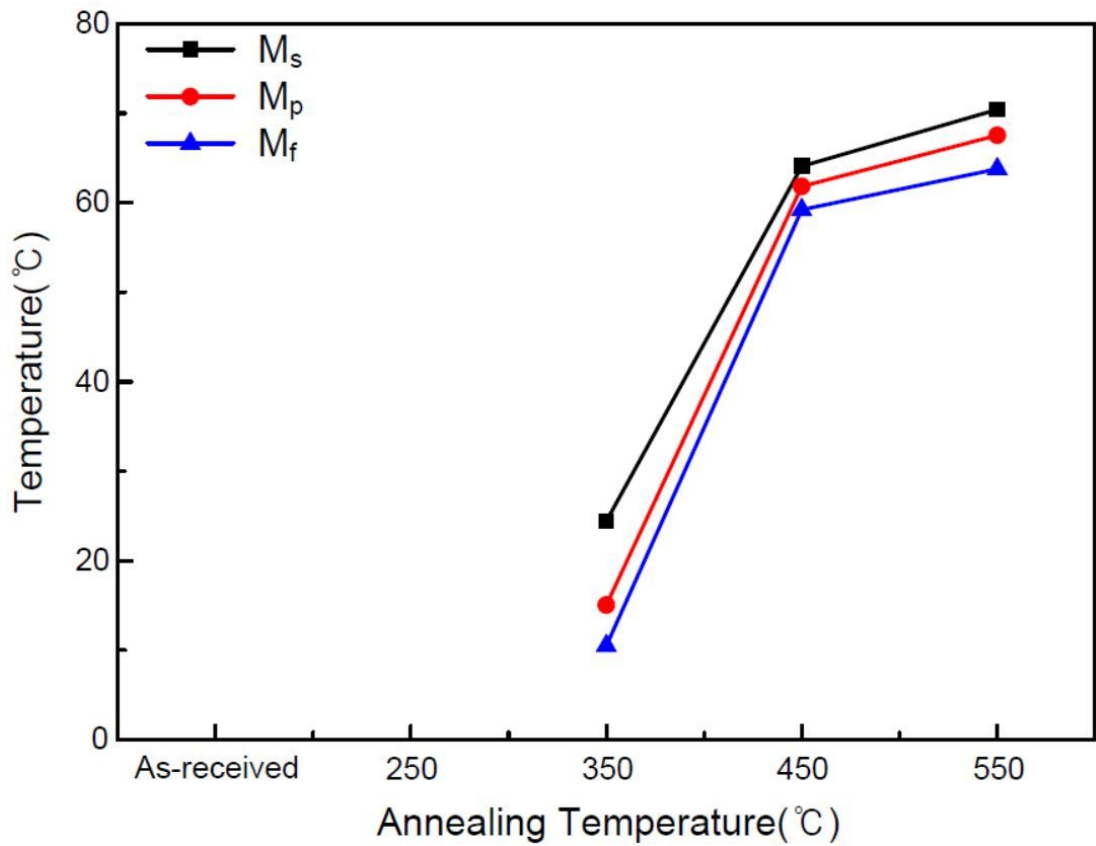


Fig. 4.33. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

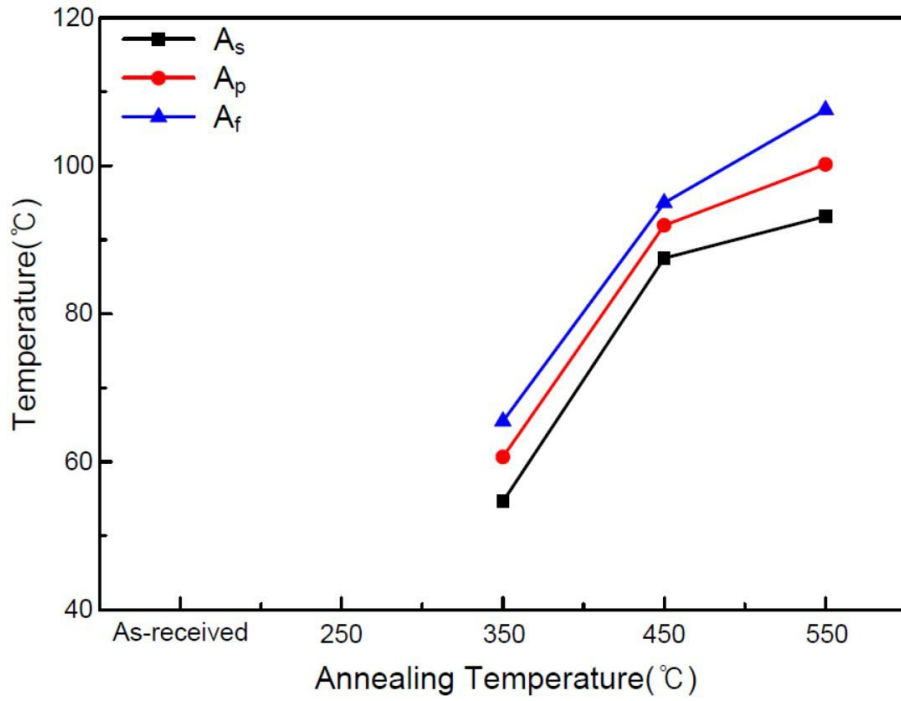


Fig. 4.34. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

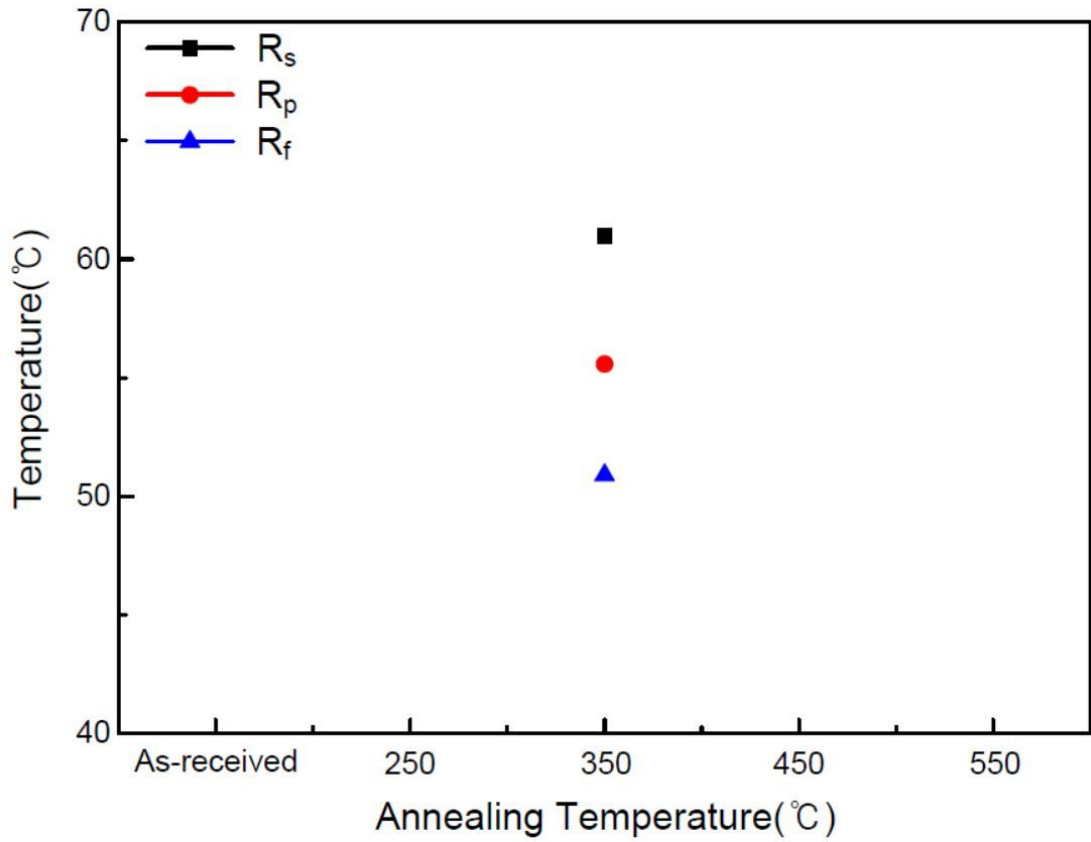


Fig. 4.35. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for 50% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

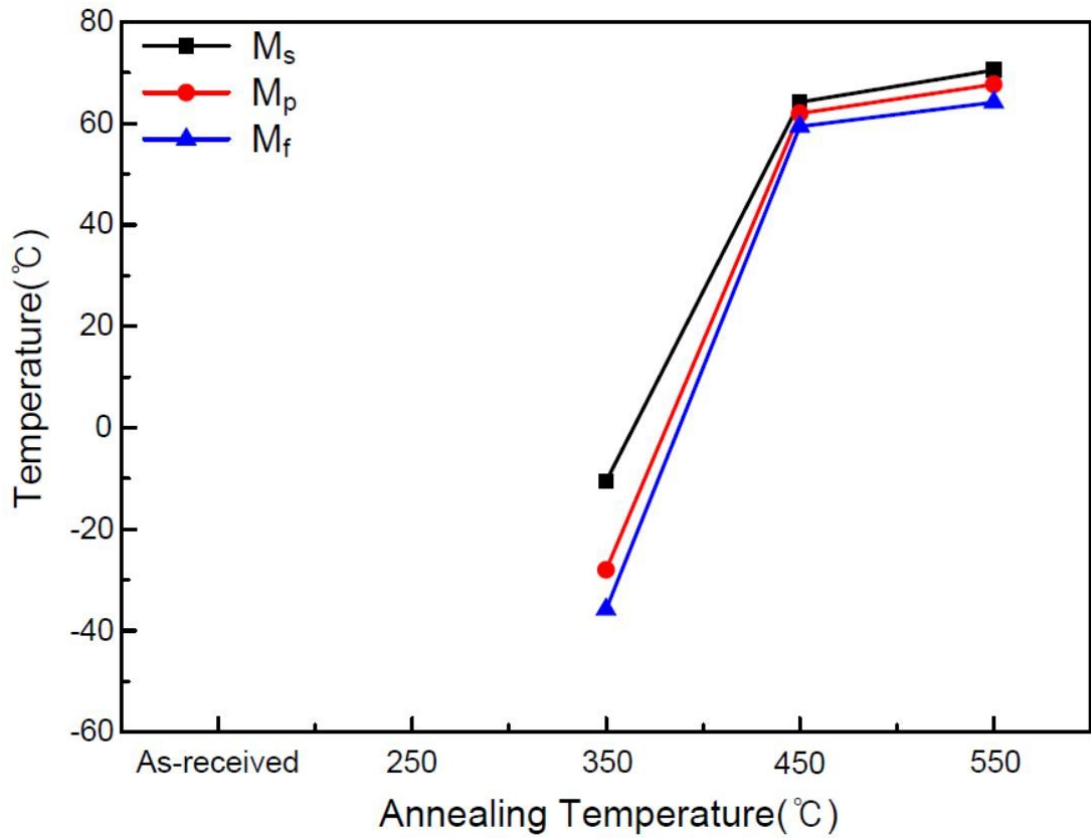


Fig. 4.36. Change in M_s , M_f and M_p temperatures for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

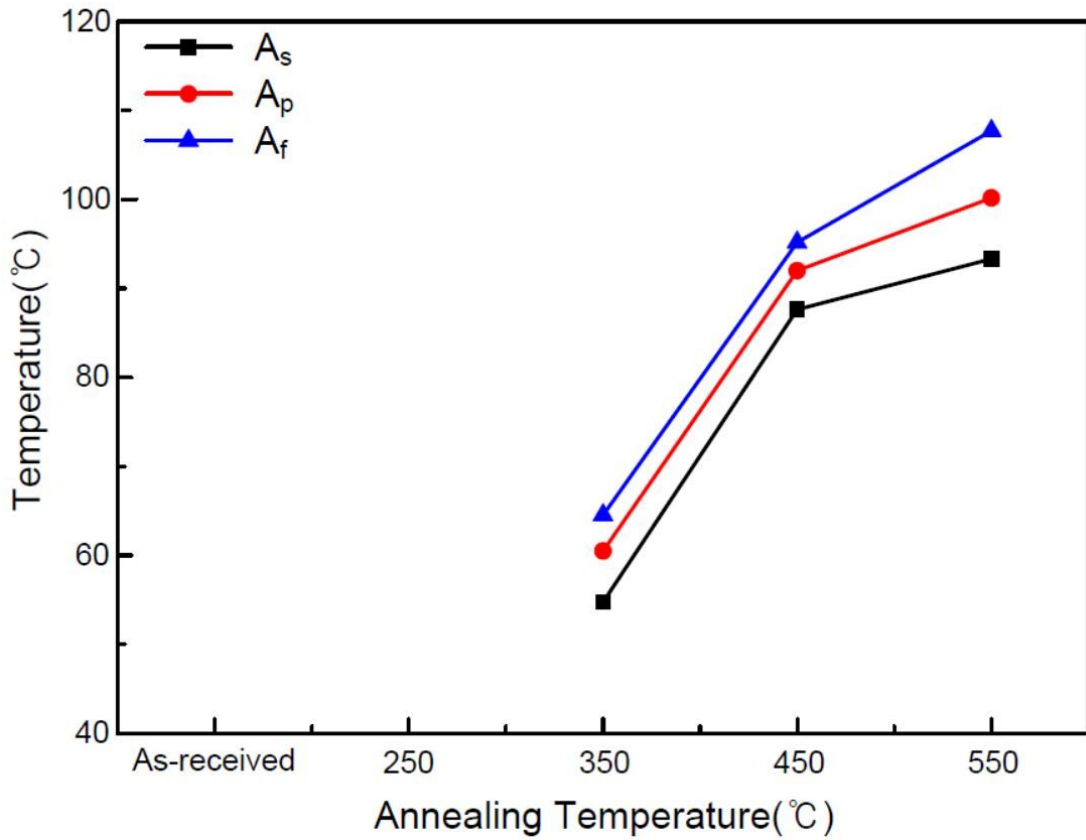


Fig. 4.37. Change in A_s , A_f and A_p temperatures for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

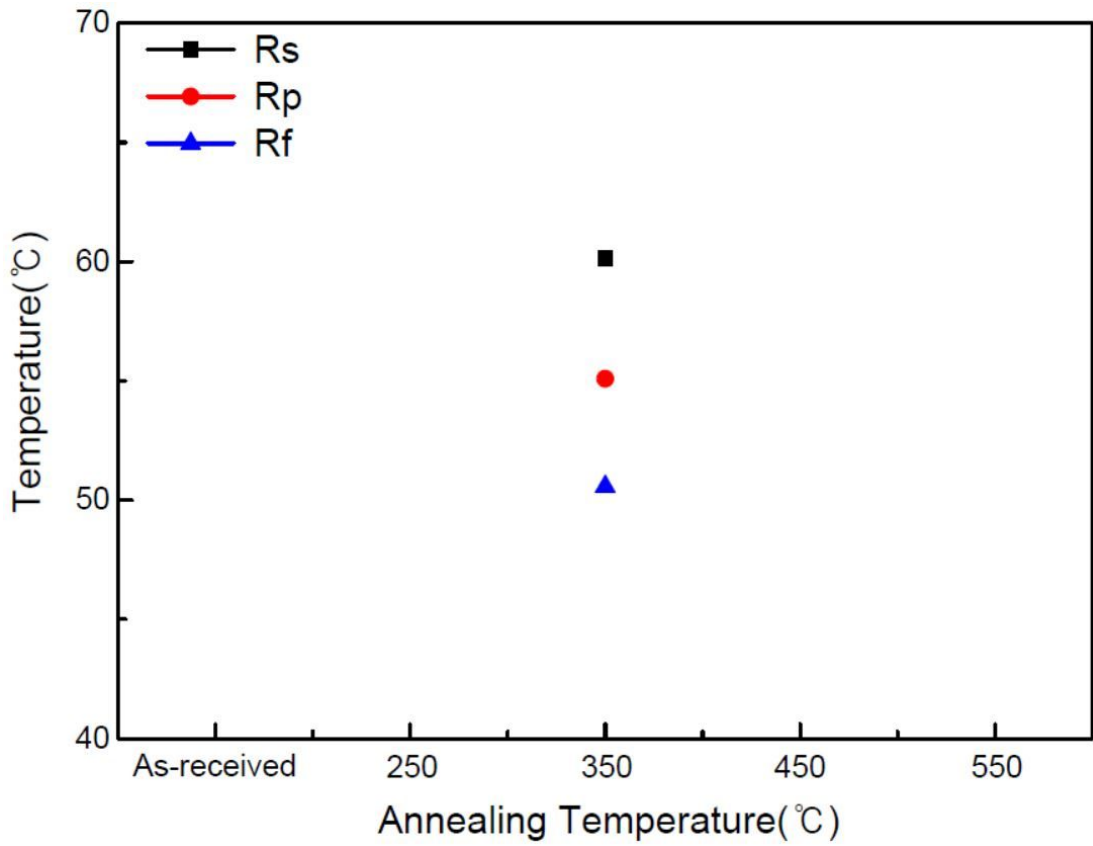


Fig. 4.38. Change in R_s , R_f and R_p temperatures for 65% Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) ribbon with annealing temperature.

4. 5. 어닐링 온도에 따른 미세조직 변화

Fig. 4.39는 as-received 선재와 30, 50 및 65%의 압하율로 냉간압연 한 리본의 광학현미경 사진이다. Fig. 4.39 (a)는 가공하지 않은 as-received 상태의 원형 선재이며, 웨이브 상의 변형띠가 관찰되지 않았다. Fig. 4.39 (b)(리본의 중심 - Center of sample)는 선재를 35%의 압하율로 압연한 리본의 미세조직이며 웨이브 상의 변형띠가 관찰되었다. 50% 냉간압연한 Fig. 4.39 (c)(리본의 중심)도 35%와 마찬가지로 리본의 중심 부분에서 변형띠가 관찰되었다. Fig. 4.39 (d)는 65%로 압연한 리본이며 리본의 중심부에서 35, 50%로 압연한 리본과 비슷한 경향을 보였으며 더 많은 변형띠가 관찰되었다. Fig. 4.39 (e)는 65%로 압연한 리본의 왼쪽(Left side)부분이며 Fig. 4.39 (f)는 65%로 압연한 리본의 오른쪽(Right side)부분이다.

광학현미경 상에서 as-received 선재를 제외한, 35, 50 및 65%의 압하율로 압연한 리본의 중심부에서는 변형띠 정도의 차이가 미비했으며, 가공도와 상관없이 리본의 중심부에서 변형띠가 관찰되었다. 그리고 변형띠의 정확한 미세조직 관찰을 위해 주사전자현미경으로 리본의 미세조직을 관찰하였다. Fig. 4.40 ~ 4.46은 as-received 선재와 30, 50 및 65%의 압하율로 냉간압연한 리본의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 광학현미경에서의 관찰과는 다르게 주사전자현미경에서는 다른 경향을 보인다. Fig. 4.40 및 4.41은 35%의 압하율로 냉간압연한 리본의 미세조직을 나타낸다. Fig. 4.40 (a)는 리본의 중심부분이며 " X " 형상의 변형띠가 관찰되었다. Fig. 4.40 (b)는 리본의 왼쪽 부분이며 " > "형상의 변형띠를 관찰 할 수 있다. 또한 Fig. 4.40(c)는 리본의 오른쪽 부분이고 " < "의 형상의 변형띠가 관찰되었다. Fig. 4.40에서 (d)(리본의 중심), (e)(리본의 왼쪽) 및 (f)(리본의 오른쪽)는 35% 압연 후 250℃ 에서 30분간 어닐링한 미세조직사진이며, Fig. 4.40 (a), (b) 및 (c)와 마찬가지로 리본의 중심, 왼쪽 및 오른쪽 부분에서 변형띠의 미세조직이 관찰되었다. 35%에서 압연한 변형띠와 250℃에서 어닐링한 변형띠의 변화를 비교하면, 35% 압연의 경우에는 250℃의 어닐링 온도에서 웨이브상의 변형띠가 소멸해 가는 과정을 볼 수 있다.

Fig. 4.41 (g)(리본의 중심), (h)(리본의 왼쪽) 및 (i)(리본의 오른쪽)는 35%로 압연 후 350℃에서 30분간 어닐링한 미세조직 사진이며 35% 압연한 리본과 250℃에서 어닐링한 리본보다 더 많은 변형띠의 소멸정도를 볼 수 있다. 또한, Fig. 4.41

(j) 및 (k)는 35% 압연 후 각각 450 및 550°C에서 30분간 어닐링한 미세조직이며 450°C 이상의 어닐링 온도에 이르러서는 리본의 변형띠가 완전히 소멸되는 것을 확인할 수가 있다. Fig. 4.41 (l)은 as-received 상태의 선재이며, 변형띠는 관찰되지 않았다. Fig. 4.42 및 43은 50%의 압하율로 냉간압연한 리본의 미세조직 사진이다. Fig. 4.42 (a)는 50%로 압연한 리본의 중심 부분이며, (b)는 리본의 왼쪽 부분 및 (c)는 리본의 오른쪽 부분이다. 35%로 압연한 리본의 미세조직과 비교 하였을 때, 압하율이 50%인 리본에서는 변형띠의 형성정도가 훨씬 컸으며 35% 압하율을 가진 리본과 마찬가지로 어닐링 온도가 상승함에 따라 변형띠가 소멸 되었다.

Fig. 4.42 (d)(리본의 중심), (e)(리본의 왼쪽) 및 (f)(리본의 오른쪽)는 50%로 압연 후 250°C에서 어닐링한 미세조직을 나타낸다. 50%의 압하율로 압연한 리본의 변형띠와 250°C의 어닐링 온도에서 어닐링한 변형띠와 비교하였을 때, 변형띠의 소멸 정도는 35% 보다 작았다. 하지만, Fig. 4.43에서 보는 바와 같이, 50% 압연 후 350°C에서 어닐링한 (g)(리본의 중심), (h)(리본의 왼쪽) 및 (i)(리본의 오른쪽)의 변형띠를 보면 50%의 압하율로 압연한 리본 및 250°C에서 어닐링한 리본의 변형띠 보다 눈에 띄게 변형띠가 소멸했음을 알 수 있다. 어닐링 온도가 상승함에 따라, 50% 압연 후 450°C에서 어닐링 한 Fig. 4.43 (j)와 같이 변형띠가 대부분 소멸 하였으며, Fig. 4.43 (k)에서는 어닐링 온도가 550°C로 증가함에 따라 50% 압연한 변형띠가 완전히 소멸 된 것을 볼 수 있다.

Fig. 4.44 ~ 4.46은 65%의 압하율로 압연한 리본의 미세조직이며, Fig. 4.44는 65% 압연한 (a)(리본의 중심), (b)(리본의 왼쪽) 및 (c)(리본의 오른쪽)의 리본의 미세조직을 나타낸다. 50%의 압하율로 압연한 리본의 미세조직과 65%의 압하율로 압연한 리본의 변형띠를 비교하였 때 65%가 변형띠의 정도가 더 심하다는 것을 알 수 있다. 65%로 압연한 변형띠도 50%로 압연한 변형띠와 비슷하게 250°C에서 어닐링한 변형띠와의 차이는 거의 없었으며, 50%와는 다르게 450°C의 어닐링 온도에서도 여전히 뚜렷한 변형띠가 남아있다. 그리고 550°C의 어닐링 온도가 되자 변형띠의 소멸이 확연히 나타났다. 또한 65%로 압연한 리본의 변형띠는 35, 50%에서 압연한 변형띠와는 다르게 550°C에서도 변형띠의 소멸은 완전히 이루어지지 않았다. Fig. 4.44 (d)(리본의 중심), (e)(리본의 왼쪽) 및 (f)(리본의 오른쪽)는 250°C에서 어닐링한 65%의 압하율을 가진 리본의 미세조직이며, Fig. 4.45 (g)(리본의 중심), (h)(리본의 왼쪽) 및 (i)(리본의 오른쪽)는 350°C에서 어닐링한 65% 리본의 미세조직이다. 또한, Fig. 4.45 (j)(리본의 중심), (k)(리본의 왼쪽) 및

(1)(리본의 오른쪽)은 450℃에서 어닐링한 65%의 압하율을 가진 미세조직이며, Fig. 4.46 (m)은 550℃에서 어닐링한 65%의 압하율을 가진 미세조직이다. 선재 상태에서 변형띠는 관찰되지 않았으며, 압연한 리본의 미세조직에서는 가공도에 상관없이 변형띠가 관찰되었다. 하지만, 가공도에 따라서 변형띠의 전파 및 형상이 확연히 달랐으며 65%의 가공도를 갖는 리본의 변형띠 전파가 가장 많았다. 35%의 가공도를 갖는 어닐링 하지 않는 리본을 250℃에서 어닐링함에 따라서 변형띠의 소멸이 확연히 나타났고, 350℃의 어닐링 온도에 이르러서는 변형띠가 완전히 소멸되었다. 반면에, 50%의 가공도를 갖는 리본에서는 어닐링 하지 않는 리본과 250℃에서 어닐링한 리본의 미세조직을 비교해보면 35%와는 다르게 변형띠의 소멸이 눈에 띄지 않았으며 350℃의 어닐링 온도에 이르자 변형띠의 소멸이 시작되었다. 그리고, 450℃의 어닐링 온도에서는 변형띠가 소멸되었긴 하나 잔류 변형띠가 존재하였다. 550℃의 어닐링 온도에서는 35%의 리본과 마찬가지로 변형띠가 완전히 소멸되었다.

또한, 65% 가공도를 갖는 리본에서도 50%의 가공도를 갖는 리본과 마찬가지로 어닐링 하지 않은 리본과 250℃에서 어닐링 한 것을 비교 하였을 때, 눈에 띄는 변형띠의 소멸은 관찰되지 않았으며, 350℃의 어닐링 온도에 이르자 조금씩 변형띠의 소멸이 관찰되었다. 65%의 리본에서는 같은 온도의 어닐링에서도 50%보다 변형띠의 소멸 정도가 작았으며 50%와는 다르게 450℃의 어닐링 온도에서도 여전히 변형띠가 뚜렷하게 존재했다. 550℃의 어닐링 온도에서는 변형띠가 확연히 소멸 되었지만, 여전히 잔류 변형띠가 남아 있었다. 따라서 35%의 가공도를 갖는 리본은 250℃의 어닐링 온도에서 변형띠의 소멸이 나타났으며 450℃의 어닐링 온도에서는 변형띠의 완전한 소멸이 나타났다. 가공도가 50%로 증가함에 따라 변형띠의 소멸은 350℃의 어닐링 온도에서 나타났고, 550℃의 어닐링 온도에서 변형띠가 완전히 소멸되었다.

그리고 65%의 가공도를 갖는 리본에서는 350℃ 이상의 온도에서 변형띠의 소멸이 나타났으며 550℃의 어닐링 온도에서도 여전히 잔류 변형띠가 남아 있었으며, 가공도가 증가함에 따라 어닐링 온도 또한 증가하여야 변형띠의 소멸이 나타났다. 35% 리본의 중심부분에서는 " X " 형상의 변형띠가 관찰되었고, 왼쪽 부분에서는 " > "형상의 변형띠가, 오른쪽 부분에서는 " < "의 형상의 변형띠가 관찰되었다. 50, 65% 또한 리본의 중심, 왼쪽 및 오른쪽의 위치에서 변형띠가 나타나긴 하였으나 변형띠의 형상은 가공도에 따라 완전히 다르게 나타났다. 따라서, 실온에서 R상인

원형선재를 냉간압연하면 R상은 탄성변형, 베리언트의 합체, R상→B19'마르텐사이트 변태가 일어나고 일정 변형률을 넘게 되면 슬립변형이 일어나게 됨에 따라, 냉간 가공한 리본에서 변형띠가 관찰된 것으로 판단된다. 또한, 변형띠는 냉간압연 시 가공도와 관련이 있으며 가공도가 증가함에 따라서 재료에 가해지는 응력 또한 증가하여 슬립변형이 더 잘 일어나기 때문에, 변형띠의 정도는 가공도가 큰 쪽이 더 큰 응력에 의해 변형띠의 정도가 더 심하게 나타났다고 판단된다. 따라서 변형띠의 완전한 소멸이 이루어지기 위해서는 가공도가 클수록 더 높은 어닐링 온도 또는 시간이 필요하다.

Fig. 4.47~4.52는 마르텐사이트 미세조직을 관찰하기 위해 HF(Hydrofluoric acid) : HNO₃(Nitric acid) : CH₃COOH(Acetic acid)을 2 : 5 : 5의 volume fraction으로 혼합한 부식액으로 에칭 하였다[36]. Fig. 4.47은 광학현미경으로 관찰한 가공도에 따른 마르텐사이트의 미세조직 변화를 보여준다. Fig. 4.47 (a)는 as-received wire, (b) 35, (c) 50, 및 (d)는 65% 냉간압연한 리본의 마르텐사이트 미세조직을 보여주며, Fig. 4.48은 (a) as-received wire, (b) 35 (c) 50 및 (d) 65%의 가공도를 갖는 리본을 550°C에서 30분간 어닐링한 마르텐사이트 조직이다. 실온에서 마르텐사이트상을 갖는 Ti-Ni 형상기억합금의 가공도와 어닐링에 따른 마르텐사이트 미세조직의 변화를 알아보기 위해 광학현미경 및 주사전자 현미경을 이용하여 마르텐사이트의 조직변화를 관찰하였다.

Fig 4.47에서 보는 바와 같이, (a)는 마르텐사이트 플레이트가 보이지만 (b), (c) 및 (d)는 가공도가 증가함에 따라 마르텐사이트 플레이트가 냉간압연에 의해 점차 미세해지는 것을 볼 수 있다. 또한, Fig. 4.48 (a), (b), (c) 및 (d)처럼 550°C에서 30분 어닐링한 조직을 보면, 마르텐사이트 플레이트가 뚜렷이 보이는 걸 알 수 있으며, 가공도가 가장 높은 Fig. 4.48의 (d)마르텐사이트 플레이트가 Fig. 4.48의 (b) 및 (c)보다 더 많고 조밀하다. 가공하지 않은 선재의 Fig. 4.47(a)와 Fig. 4.48의 (a)를 비교하였을 때, 550°C에서 어닐링한 as-received 선재의 마르텐사이트 플레이트가 더 뚜렷해진 것을 확인 할 수 있다. 또한, Fig. 4.48처럼 550°C에서 가공 후 어닐링한 리본(b), (c) 및 (d)와 가공하지 않고 어닐링한 선재(a)를 비교해 보면, 가공열처리한 리본의 마르텐사이트 플레이트가 가공하지 않고 어닐링한 선재의 마르텐사이트 플레이트보다 훨씬 더 치밀하고 미세하다는 것을 알 수 있다. Fig. 4.49 ~ 4.52는 주사전자현미경을 이용하여 마르텐사이트 미세조직을 관찰한 것이다. Fig. 4.49 (a)는 as-received wire이며 (b)는 250, (c)는 350, (d)는 450 그리고

(e)는 550°C 에서 30분 동안 어닐링한 선재의 마르텐사이트 조직을 나타낸다. 어닐링 시간이 증가함에 따라 450°C 이상의 어닐링 온도에서 뚜렷한 마르텐사이트 플레이트가 확인 되었다. Fig. 4.50은 35%의 압하율로 압연한 리본의 마르텐사이트 미세조직이며, (a) as-received ribbon, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C에서 30분 동안 어닐링한 마르텐사이트 미세조직이다. Fig. 4.50(a)에서는 가공에 의해 마르텐사이트 플레이트가 뚜렷하지 않으나, 어닐링 온도가 증가함에 따라 회복에 의해 마르텐사이트 플레이트가 뚜렷해지는 것을 알 수 있으며 350°C 이상의 어닐링 온도에서 뚜렷한 마르텐사이트 플레이트를 확인할 수 있었다.

Fig. 4.51은 50%로 압연한 마르텐사이트 조직이며 (a) as-received ribbon, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C에서 30분 동안 어닐링한 마르텐사이트 조직이다. Fig. 4.51은 Fig. 4.50과 마찬가지로 어닐링 하지 않고 가공한 조직(a)에서는 가공에 의해 마르텐사이트 조직이 보이지 않으며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 마르텐사이트 플레이트가 나타나기 시작하였고 450°C이상의 어닐링 온도에서 뚜렷한 마르텐사이트 플레이트가 관찰되었다. Fig. 4.52는 65%로 가공한 조직이며, (a) as-received ribbon, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C에서 30분 동안 어닐링한 마르텐사이트 조직이다. 65%의 리본에서도 가공한 조직(a)에서는 마르텐사이트의 조직이 관찰되지 않았으며, 어닐링 온도가 450°C 이상으로 증가함에 따라 마르텐사이트 조직과 플레이트가 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있었다.

가공한 조직 Fig. 4.50 ~ 4.52를 보면, 35%는 250°C의 어닐링 온도에서 마르텐사이트 조직이 나타나기 시작하면서 350°C의 이상의 어닐링 온도에서는 마르텐사이트 플레이트와 조직이 뚜렷하게 나타났으며 50%와 65%는 450°C 이상의 어닐링 온도에서 마르텐사이트 플레이트와 조직이 뚜렷이 나타났다. Fig. 4.49처럼 가공하지 않은 선재와 Fig. 4.50 ~ 4.52처럼 가공한 조직들의 사진을 비교해보면 광학현미경에서 관찰했던 것처럼, 마르텐사이트 플레이트가 미세해진 것을 확인 할 수 있었으며, 35 < 50 < 65%로 가공도가 증가함에 따라서 더 조밀한 마르텐사이트 조직이 생긴 것을 알 수 있다. 가공하지 않은 선재와 35, 50 및 65%로 가공한 마르텐사이트 조직은 어닐링 온도에 따라 성장하지 않는다. 이는 마르텐사이트의 무확산 변태와 관련이 있다. 또한, 65%의 가공률에서 가장 미세한 마르텐사이트 조직이 관찰 되었다.

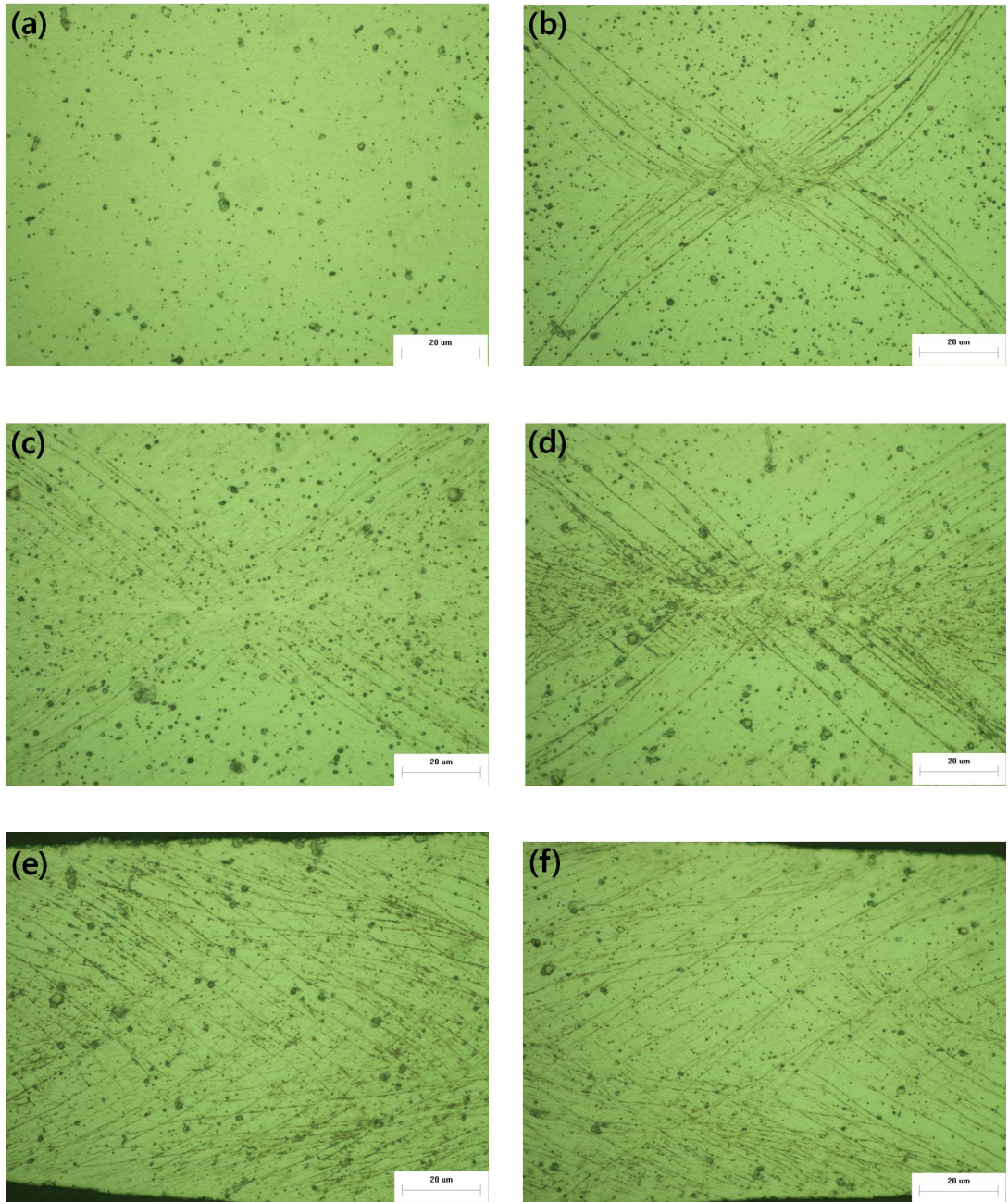


Fig. 4.39. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) as-received wire, (b) 35, (c) 50, (d) 65 (center of sample), (e) 65 (Left side) and (f) 65% (Right side) cold-rolling.

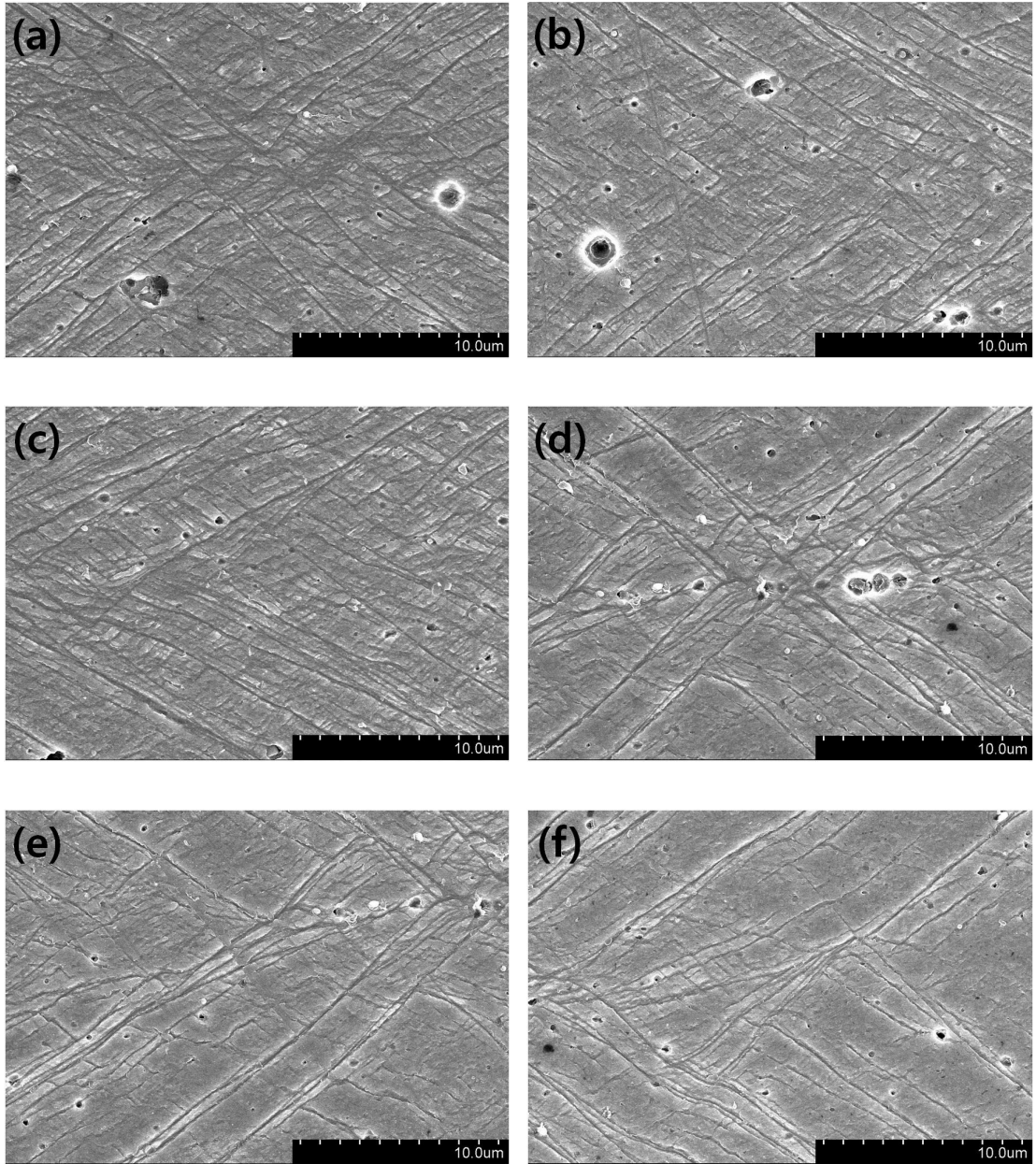


Fig. 4.40. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) 35 (Center of sample), (b) 35 (Left side), (c) 35 (Right side) only cold-rolling and (d) 35 (Center of sample), (e) 35 (Left side), (f) 250°Cx30min annealing after 35% (Right side) cold-rolling.

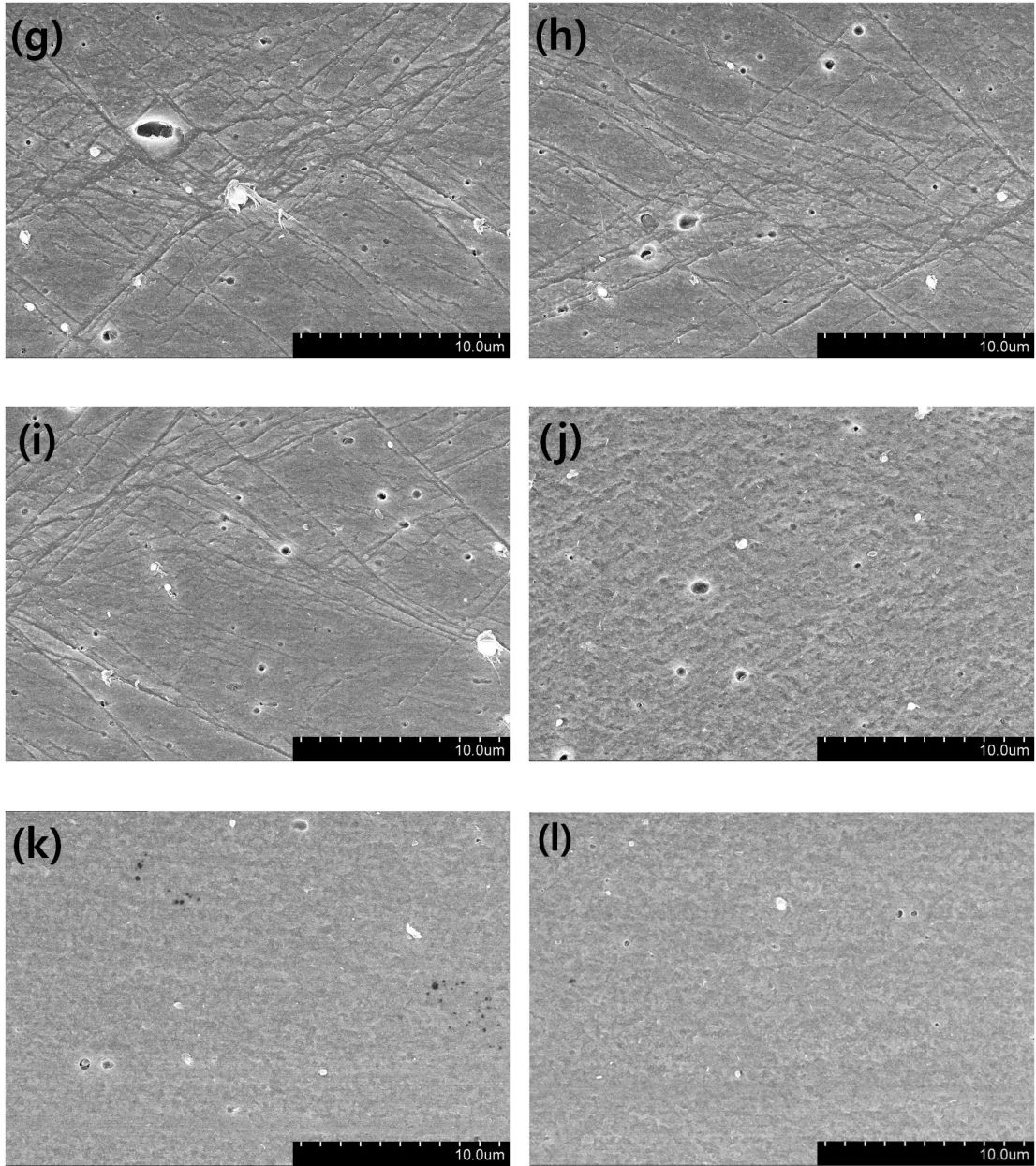


Fig. 4.41. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (g) 35 (Center of sample), (h) 35 (Left side), (i) 350°Cx30min after 35 (Right side) cold-rolling and (j) 450°Cx30min annealing after 35 (Center of sample) cold-rolling and (k) 550°Cx30min annealing after 35% (Center of sample)cold-rolling and (l) as-received wire(Center of sample).

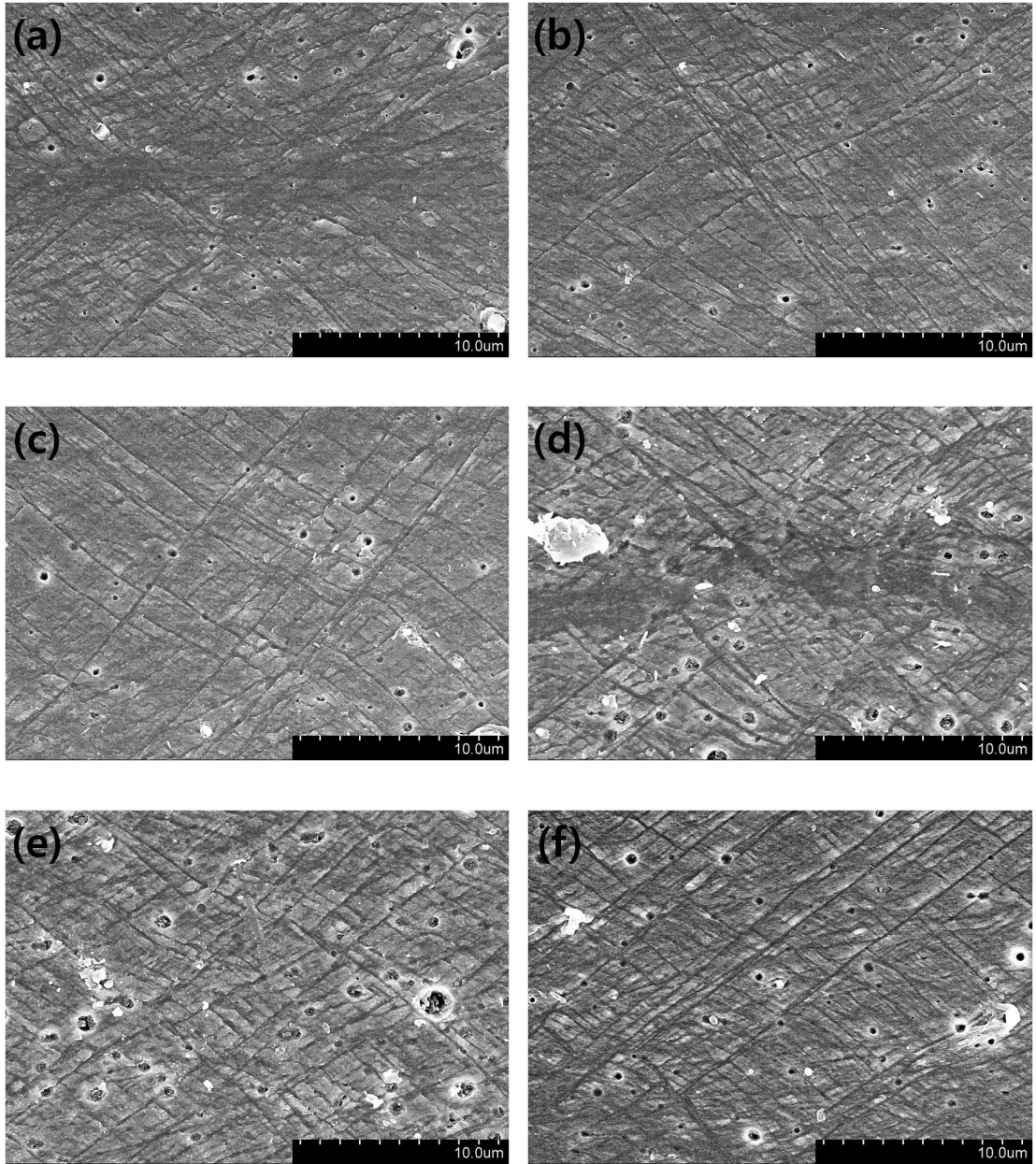


Fig. 4.42. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) 50 (Center of sample), (b) 50 (Left side), (c) 50 (Right side) only cold-rolling and (d) 50 (Center of sample), (e) 50 (Left side), (f) 250°Cx30min annealing after 50% (Right of sample) cold-rolling.

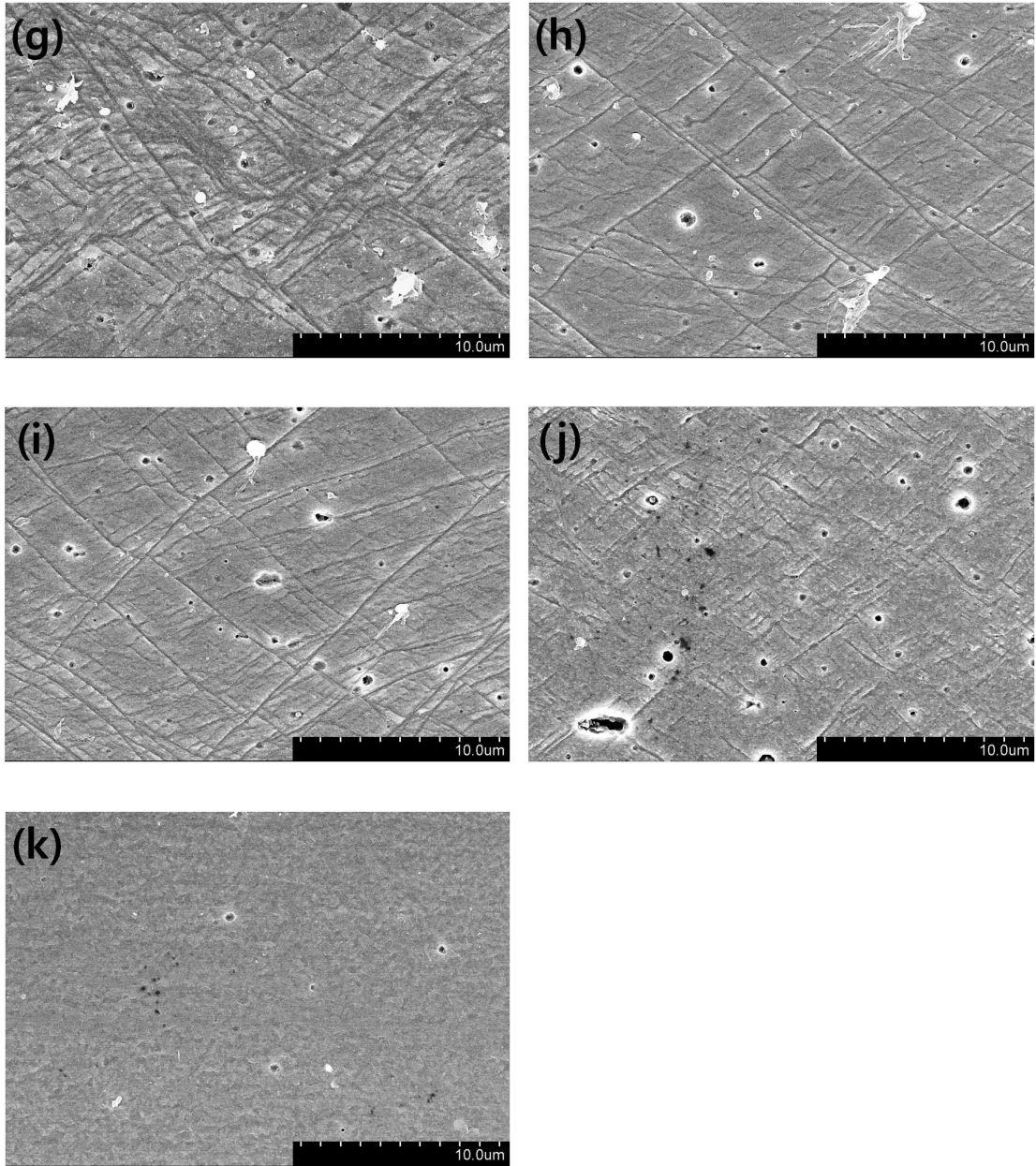


Fig. 4.43. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (g) 50 (Center of sample), (h) 50 (Left side), (i) 350°Cx30min after 50 (Right side) cold-rolling and (j) 450°Cx30min annealing after 50(Center of sample) cold-rolling and (k) 550°Cx30min annealing 50%(Center of sample) after cold-rolling.

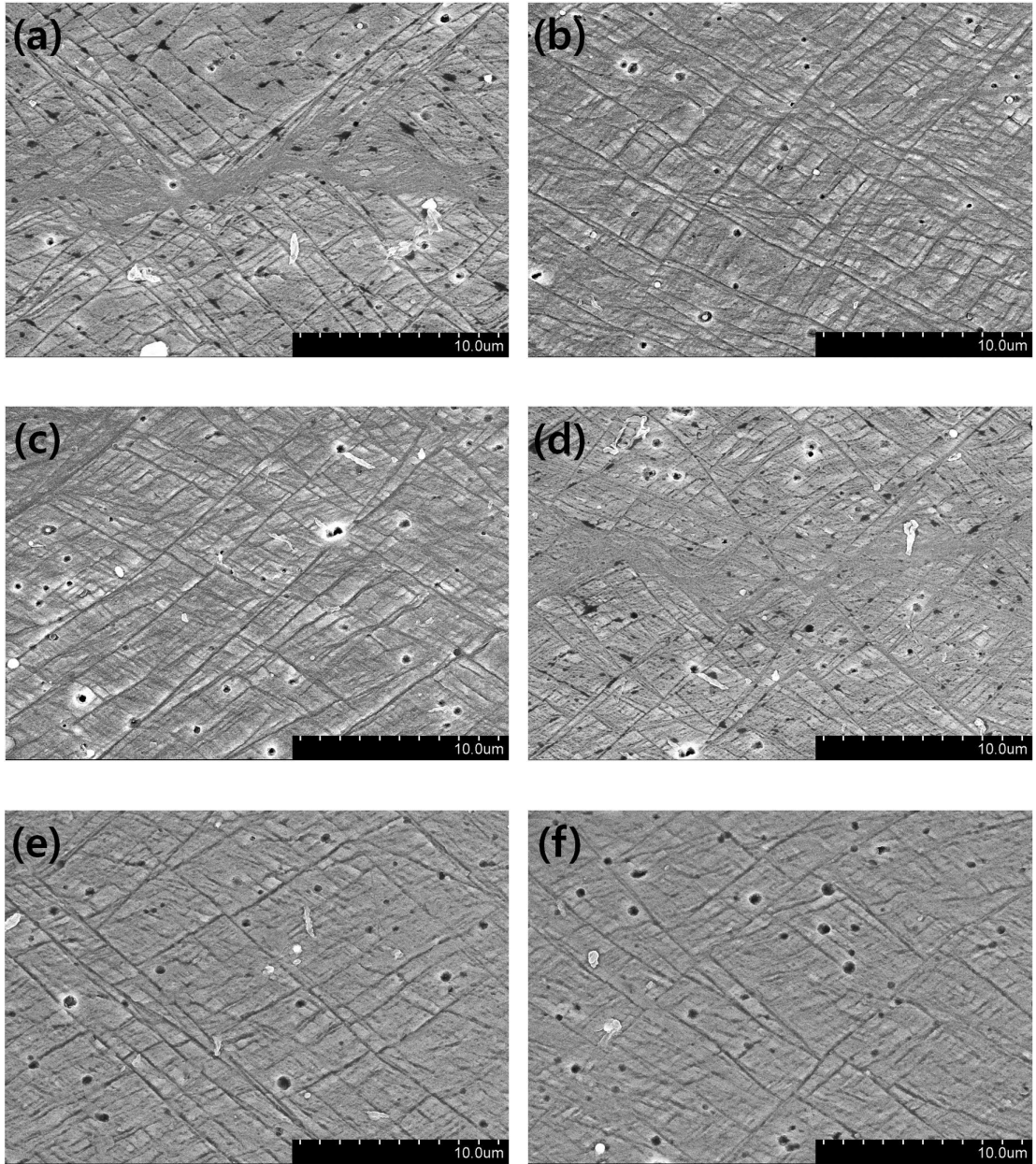


Fig. 4.44. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (a) 65 (Center of sample), (b) 65 (Left side), (c) 65 (Right side) only cold-rolling and (d) 65 (Center of sample), (e) 65 (Left side), (f) 250°Cx30min annealing after 65% (Right side) cold-rolling.

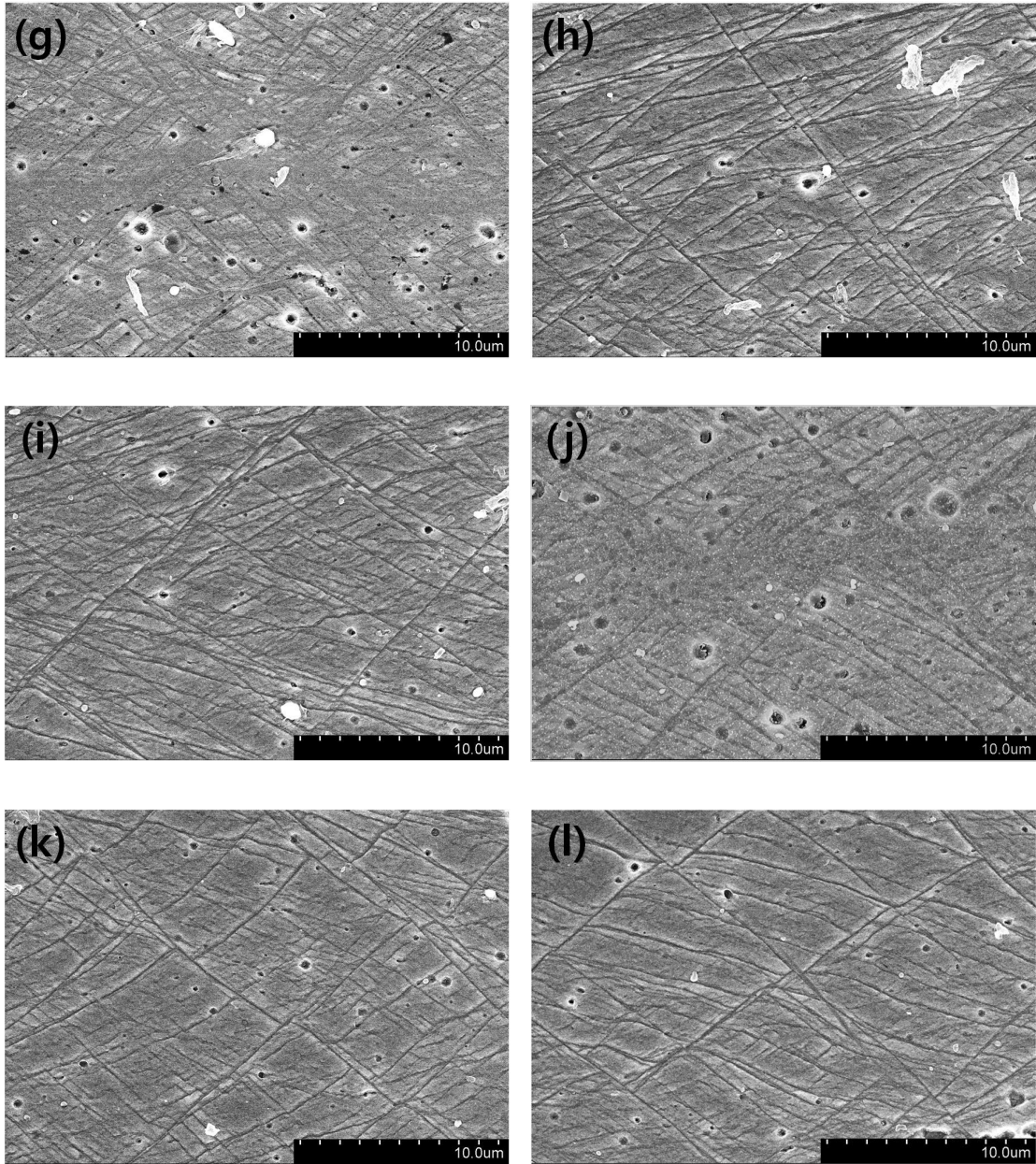


Fig. 4.45. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire; (g) 65 (Center of sample), (h) 65 (Left side), (i) $350^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ annealing after 65%(Right side) cold-rolling and (j) 65 (Center of sample), (k) 65 (Left side), (l) $450^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ annealing after 65%(Right side) cold-rolling.

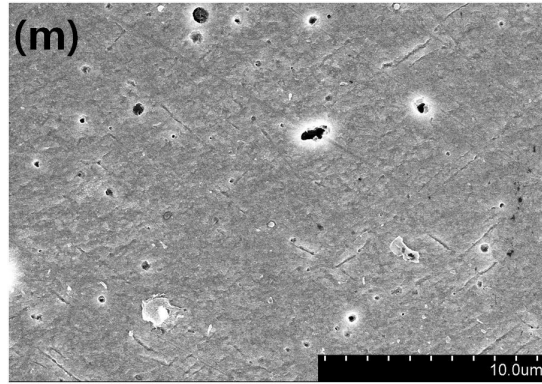


Fig. 4.46. Deformation bands show in cold-rolled Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire;
(m) 550°Cx30min annealing after 65%(Center of sample) cold-rolling.

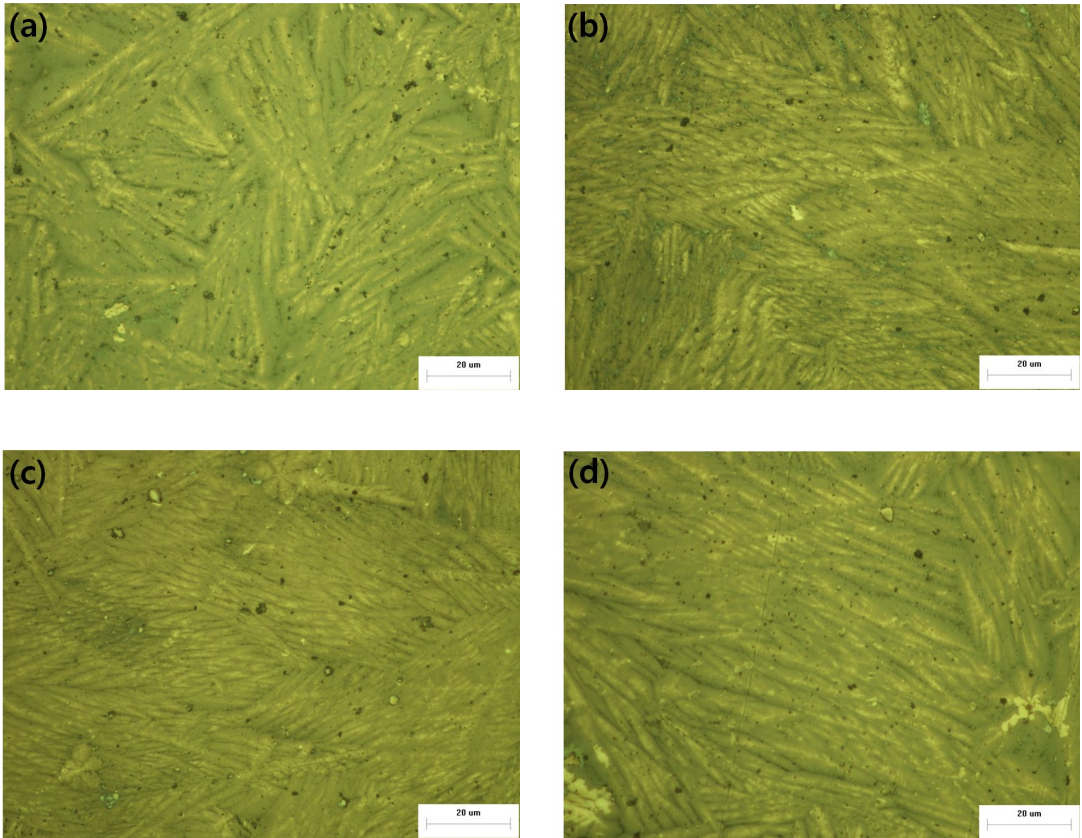


Fig. 4.47. Change in morphology of martensite with the ratio of cold-rolling; (a) As-received wire, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolling.

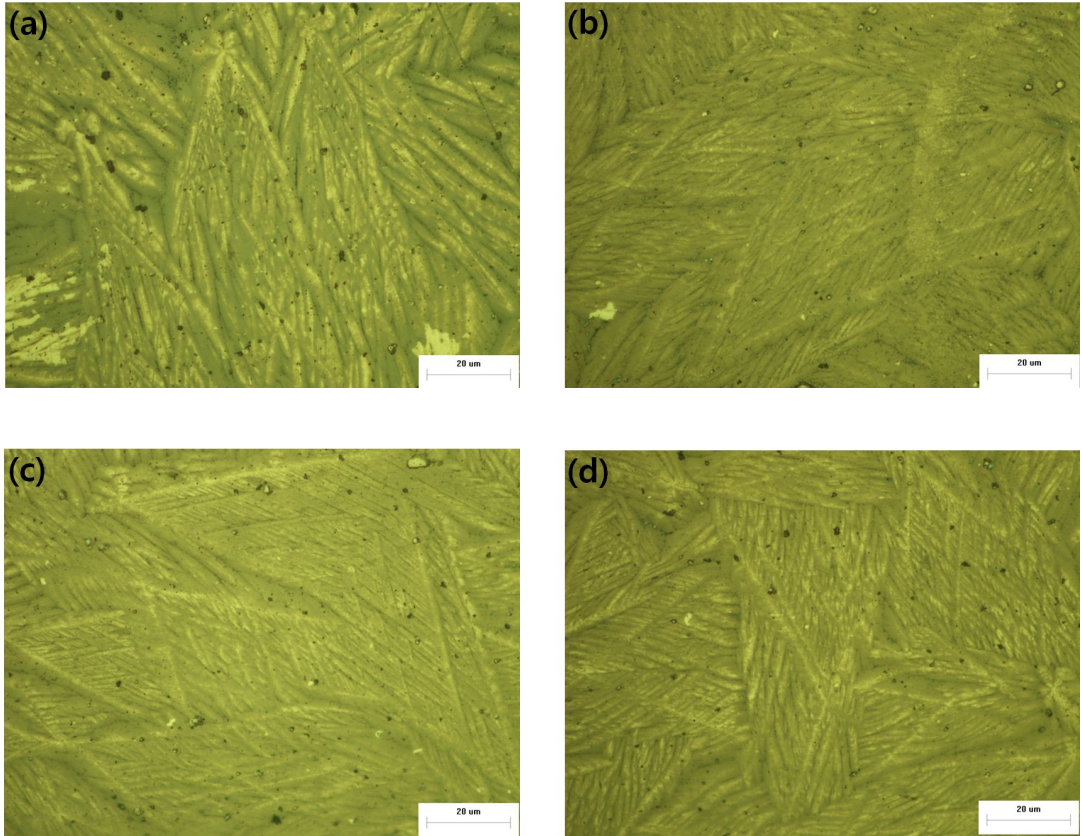


Fig. 4.48. Change in morphology of martensite with the ratio of cold-rolling; (a) As-received wire, (b) 35, (c) 50 and (d) 65%; 550°Cx30min annealing after cold-rolling.

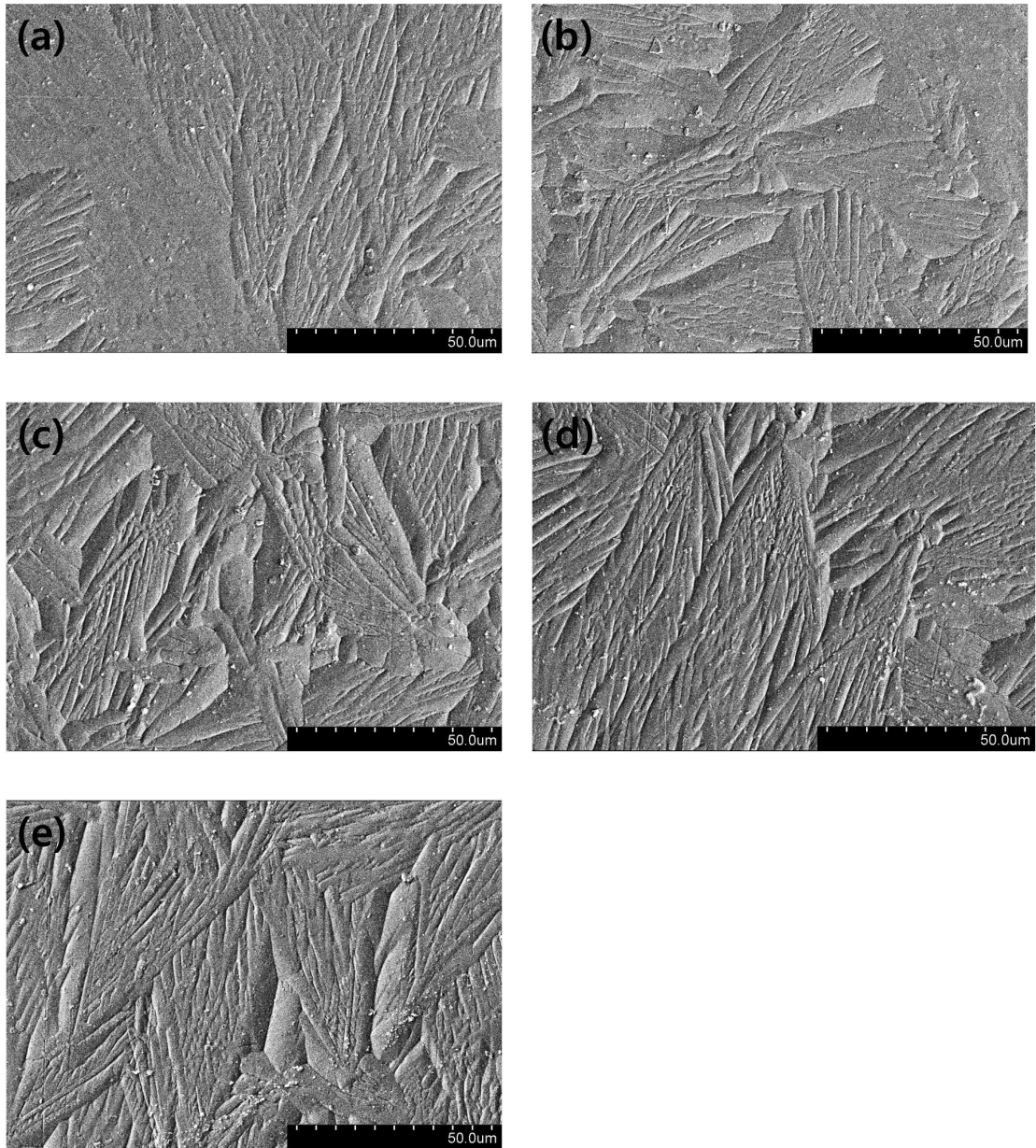


Fig. 4.49. Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing; 0% as-received wire.

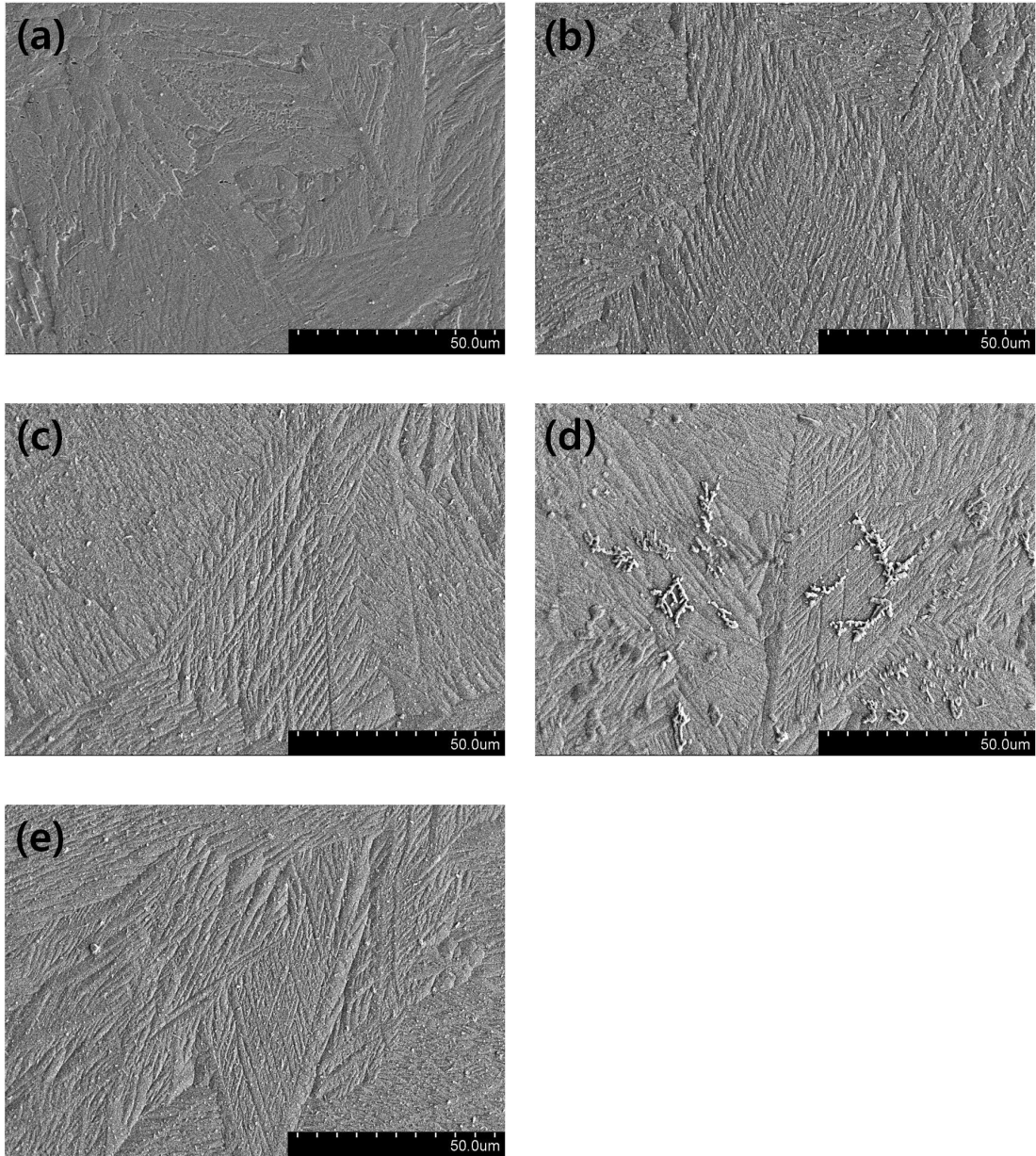


Fig. 4.50. Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing; 35% cold-rolled.

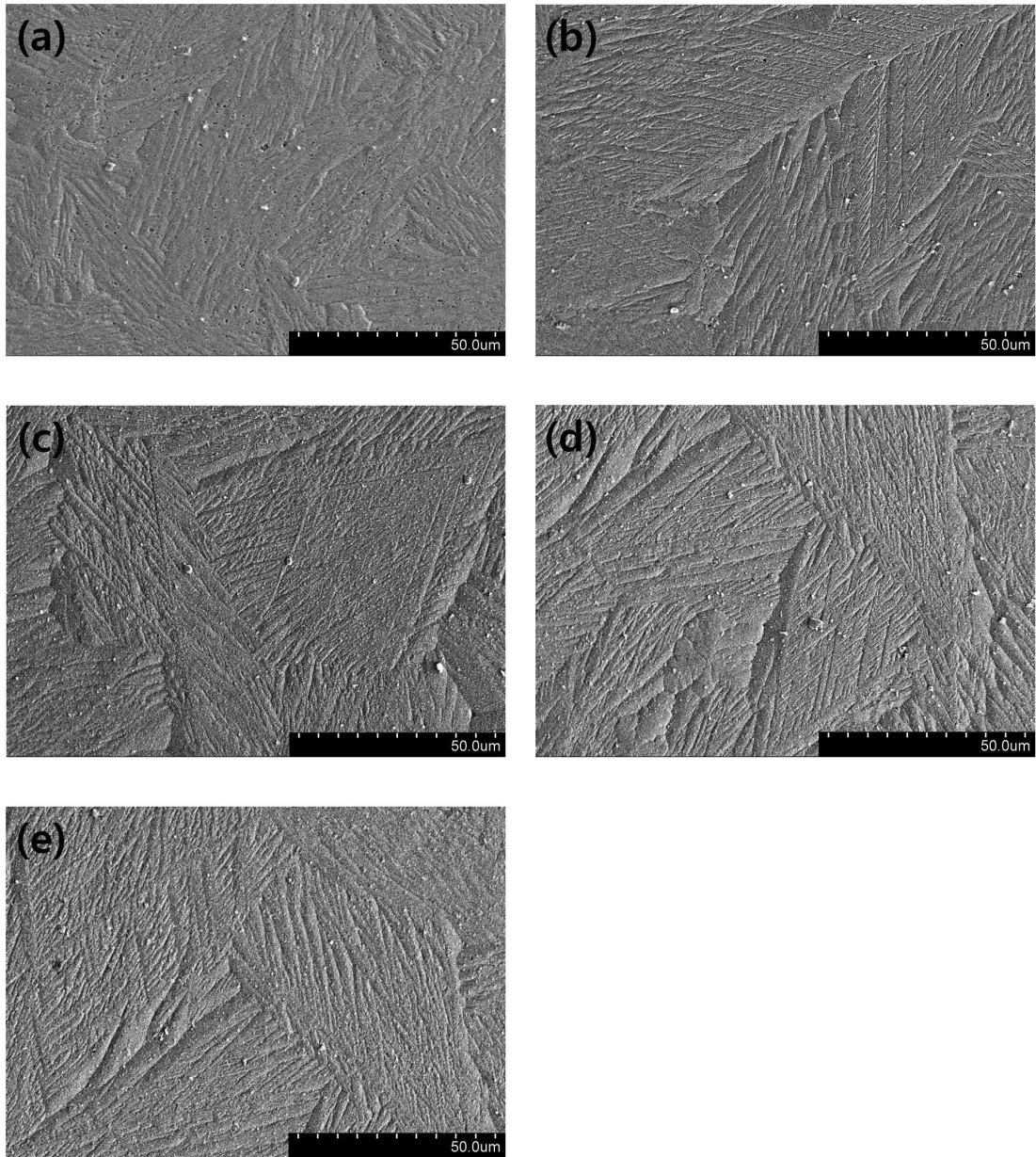


Fig. 4.51. Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing; 50% cold-rolled.

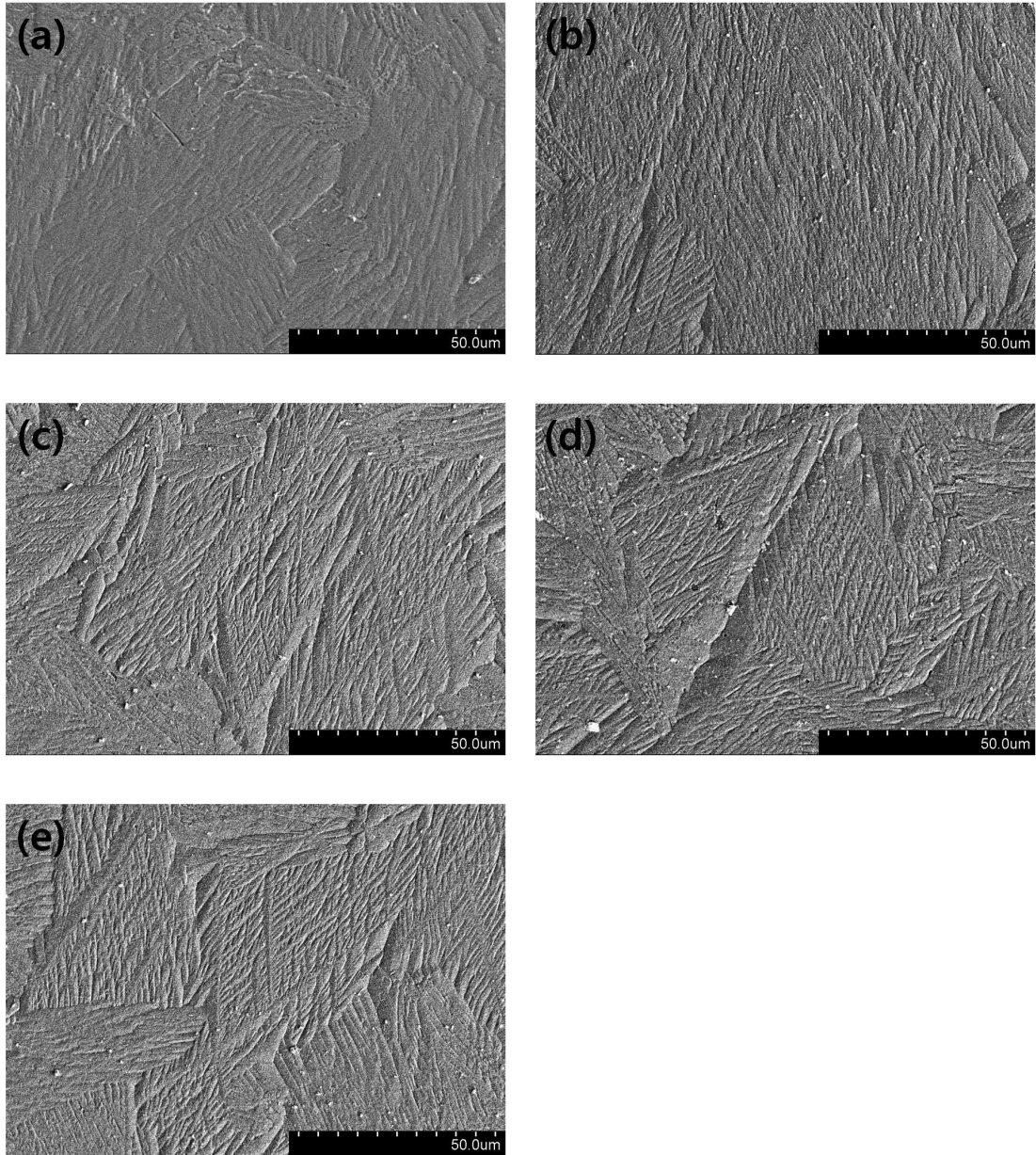


Fig. 4.52. Change in FESEM image of the Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing; 65% cold-rolled.

4. 6. 어닐링 온도에 따른 응력-변형률 곡선

어닐링 온도에 따른 응력-변형 특성을 알아보기 위하여, 가공하지 않은 as-received 선재와 35, 50 및 65%에서 냉간가공한 리본을 250, 350, 450 및 550°C에서 30분간 어닐링 하여, 실온에서 인장시험을 실시하였다. Fig. 4.54는 가공하지 않은 as-received 선재를 (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C의 온도에서 30분간 어닐링한 응력-변형률 곡선을 나타낸다. Fig. 4.54 (a), (b), (c), (d) 및 (e)에서 보는 바와 같이 어닐링 온도가 증가함에 따라서 최대 인장강도는 저하하고, 연신율은 증가 하였다. 또한, 형상기억합금의 특징인 Y_m (Deformation due to the stress induction of B19' martensite form the R-phase) → 슬립 → 파단의 응력-변형률 곡선이 나타났다. Y_m (응력유기 R상 → B19' 변태)

Fig. 4.55는 35%의 압하율로 냉간압연 한 리본을 (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C의 온도에서 30분간 어닐링한 응력-변형률 곡선을 나타내며, Fig. 4.54와 마찬가지로 최대인장 강도, 연신 및 변태 특성 또한 어닐링 온도가 증가함에 따라 동일했으며, 다른 점은 Fig. 4.55 (a)처럼 35% 압연한 후 어닐링하지 않은 리본에서는 냉간가공에 의해 일반 금속재료와 마찬가지로 변형초기 탄성변형이 일어났다. 또한 변형량이 증가함에 따라 가공경화가 일어났으며, 가공경화의 정도는 크지 않았고 연성과파단의 특징인 necking은 발생하지 않았다. Fig. 4.56은 50%로 압연한 리본을 (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C의 온도에서 30분간 어닐링한 응력-변형률 곡선을 나타낸다. Fig 4.56 (a) 및 (b)도 마찬가지로, Fig. 4.55 (a)처럼 가공에 의해 일반 금속재료와 같은 응력-변형 거동을 보였으며, Fig. 4.56 (c)에서는 Fig. 4.54 (a) ~ (e) 및 Fig. 4.55 (b) ~ (e)의 응력변형 거동과는 다른 경향을 보였다.

Fig. 4.56 (c)에서는 Y_R (Starting Point of the deformation due to rearrangement of the R-phase variants) → Y_M → 슬립 → 파단의 응력-변형 특성을 보였으며 Fig. 4.56 (d) 및 (e)는 Fig. 4.55 (b) ~ (e)의 동일한 응력-변형 특성을 나타내었다. Fig. 4.57은 65%의 가공도로 압연한 리본을(a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 및 (e) 550°C의 온도에서 30분간 어닐링한 응력-변형률 곡선을 나타내며 Fig. 4.57 (a) 및 (b)에서는 Fig. 4.56 (a) 및 (b)와 동일한 응력-변형

특성이 나타났고 Fig. 4.57 (c)와 Fig. 4.56 (c) 또한 동일한 응력-변형 특성을 나타냈다. 또한, Fig. 4.57 (d) 및 (e)와 Fig 4.56 (d) 및 (e)의 응력-변형 특성도 같았다. 따라서 가공하지 않은 선재 Fig. 4.54 (a) ~ (e)는 $Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 응력-변형특성을 보였으며 가공 후 어닐링 한 Fig. 4.55 (b) 250 ~ (e) 550°C, Fig. 4.56 (d) 450와 (e) 550°C 및 Fig. 4.57 (d) 450 와 (e) 550°C도 마찬가지로 $Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 응력-변형특성을 보였다. Fig. 4.55 (a)는 연성파괴, Fig. 4.56 (a)와 (b) 그리고 Fig. 4.57 (a) 및 (b)는 취성파괴가 나타났다. 이러한 이유는 가공도가 큰 만큼 원자들의 재배열 및 재결정을 하기위한 회복 온도가 충분하지 못하며, 가공 조직에서는 마르텐사이트 변태 및 이의 역변태가 일어나기 어렵기 때문에 일반금속재료와 같은 응력-변형 특성을 보인다. Fig. 4.56 (c)와 Fig. 4.57 (c)는 $Y_R \rightarrow Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 특성을 보였다. Fig. 4.56에서 보는 바와 같이 Y_R 은 응력을 가할 때 첫 번째로 항복이 발생하는 지점이다. 즉, 변형의 시작점이며 R상 베리언트의 재배열 때문에 생긴다. 또한 Y_M 은 두번째로 항복이 발생하는 변형의 시작점이며, R상으로부터 B19' 마르텐사이트로의 응력유기(Stress-induction)에 의해 생긴다.

즉, 응력-유기 마르텐사이트(Stress-induce-martensite)로부터 생기는 것이며 그 후로, 응력이 증가하면 슬립이 발생하고 파단에 이르게 된다. 인장시험 시 M_f 온도 이하에서 시험하면 R상이 존재하지 않기 때문에 Y_R 구간은 나타나지 않고 이런 경우에는 B19' 마르텐사이트 베리언트의 재배열 때문에 Y_M 구간만 생기게 되는 것이다. 또한 R_s 이상에서 인장시험 하면 슬립변형 이전에 응력유기 마르텐사이트가 나타나기 때문에 한 개의 구간만 나타나게 된다. 다시 말해, M_s 이상 R_f 이하 이면 $Y_R \rightarrow Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 특성을 보이며 R_s 이상이면 한 개의 구간만, M_f 이하이면 $Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 특성을 보인다[28]. Fig. 4.55 (b) ~ (e)에서 보는 바와 같이 35% 압연한 리본은 250°C이상의 어닐링 온도에서 $Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 거동이 나타났고, Fig. 4.56는 (d)와 (e)에서 보는바와 같이 50%는 450 및 550°C의 어닐링 온도에서 $Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 거동이 나타났다. Fig. 4.57은 (d)와 (e)에서 보는 것처럼 65%도 50%와 마찬가지로 50 및 550°C의 어닐링 온도에서 $Y_M \rightarrow$ 슬립 \rightarrow 파단의 거동이 나타났다.

Fig. 4.56 (c)와 Fig. 4.57 (c)에서 보는바와 같이 50% 및 65%에서 압연 후 350°C에서 어닐링 함에 따라 $Y_R \rightarrow Y_M$ 슬립 \rightarrow 파단의 거동이 나타났으며 최대인장 강도는 어닐링 하지 않은 Fig. 4.57 (a)에서 보는 바와 같이, 374.4 kgf/mm²으로

가장 높았으며 연신율은 7.1%로 가장 낮았다. 또한 550°C에서 30분간 어닐링 한 선재 Fig. 4.54 (e)에서 보는바와 같이 연신율은 58.2% 가장 높았고, 최대인장강도는 164.2 kgf/mm²로 가장 낮았다. 이러한 이유는 일반금속재료와 마찬가지로 어닐링에 의한 회복 → 재결정 → 결정립 성장 및 내부응력해소에 따른 전위의 소멸과 연관이 있다. 어닐링 온도가 증가함에 따라서 최대인장강도는 저하하고 연신율은 증가했으며, 가공도가 증가함에 따라 최대인장강도는 증가하고 연신율은 감소하였다. 이와 같이 어닐링 온도에 따라 연신율이 변화하는 이유는 어닐링에 의한 재결정된 시료에서 응력유기 마르텐사이트 변태와 관련이 있다.

일반적으로 모상(B2)상태 즉, A_r온도 직상에서 응력을 가하면 모상은 응력에 의해 B2 → R상 → B19' 마르텐사이트로 변태가 일어나며 이 때 소성 변형량이 증가하는 현상 즉 변태유기소성(Transformation induced plasticity)이 나타난다. 어닐링 처리된 형상기억합금은 일반금속과는 다르게 변형률 축과 수평인 구간들이 관찰되며 이는 형상기억합금의 변태특성과 밀접한 관련이 있다. 즉, 변형초기에는 낮은 응력에서도 가동이 가능한 R상 베리언트의 합체에 의해 변형량이 증가하더라도 응력이 증가하지 않는 구간이 나타난다. 이후, 변형량이 증가하면 R상으로부터 변형유기 B19' 마르텐사이트가 생성되며 점진적인 변형량 증가에 의해 생성된 B19' 마르텐사이트 베리언트가 합체되는 구간으로 구분할 수 있다. 최종적으로 이 구간을 넘게 되면 일반 금속재료와 마찬가지로 슬립에 의해 변형이 일어나고 파단에 이른다.

Processing texture에서 초기의 상은 R상이며, 이러한 R상은 응력-유기 마르텐사이트 변태를 보여준다. 한편 recrystallization texture는 초기의 상은 온도에 의해 유기된 마르텐사이트 상이며 온도-유기 마르텐사이트의 reorientation을 보여준다. 또한 임계응력의 증가는 석출경화, 상변화의 형태 및 결정립 크기에 의존하며 processing texture의 응력변형률 곡선은 임계응력에서 distinct knee를 보여준다. 반면에, recrystallization texture는 부드러운 응력-변형률 곡선을 보여준다. distinct knee는 응력-변형률 곡선에서 뚜렷한 local strain band가 날카롭게 형성될 때 나타나며 habit planes이 한쪽으로 기울 때 뚜렷한 local strain band가 갑자기 나타난다. recrystallization texture에서는 processing texture의 local strain band보다 뚜렷하지 못하며 서서히 형성된다. 따라서 recrystallization texture의 응력변형률 곡선은 임계응력에서 부드러운 곡선을 보여준다. processing texture는 유동 응력 하에서 평평한 응력-변형률 곡선을 보여주며 recrystallization texture에서는 약간의 기울기를 갖는 응력-변형률 곡선을 보여준다.

즉, local strain band는 응력-유기 마르텐사이트로 변태하는 동안 시편의 새로운 표면에 지속적으로 나타난다. 다른 한편으로는 local strain band는 전파되지 않고, recrystallization texture에서 반복적으로 나타나고 사라지며 local strain band는 여러 각도 또는 십자형으로 간헐적으로 나타난다. 결과적으로, processing texture는 초기에 R상이며 recrystallization texture는 실온에서 온도-유기 마르텐사이트 상(M phase)이며 recrystallization texture 결정립이 processing texture의 결정립보다 크다. 또한 응력변형률 곡선에서 상변태의 임계응력은 processing texture와 recrystallization texture는 다르게 나타나며, processing texture는 상변태가 시작되는 지점과 끝나는 지점에서 distinct knee를 보여주고 recrystallization texture에서는 완만한 기울기의 응력-변형률 곡선을 보여준다. Recrystallization texture에서 응력변형률 곡선의 상변태 구간에서는 local strain band가 나타나고 사라진다. 또한 local strain band의 핵생성 및 전파는 텍스처에 의존하며, 응력-변형률곡선은 local strain band의 거동에 의해 영향을 받는다. 그러나 임계응력은 석출경화, 상변화의 형태 및 결정립 크기에 의존한다[43].

응력-변형률 곡선에서 1% 이하에서의 수평구간은 낮은 응력에서도 가동이 가능한 R상 베리언트의 합체에 의해 변형량이 증가하더라도 응력이 증가하지 않는 구간이 나타나며, 이후 변형량이 증가하게 되면 R상으로부터 변형유기 B19' 마르텐사이트가 생성되어 생성된 B19' 마르텐사이트의 베리언트가 합체되는 구간이 나타난다. 일반적으로 변형유기 마르텐사이트 변태는 모상의 격자변형에 의해 일어나므로 외부에서 전단응력이 작용하면 변태는 조장 될 수 있다. 즉, 전단응력에 의해 행해진 기계적인 일의 양(U)만큼 변태에 필요한 구동력은 감소하게 되므로 Ms온도는 상승하여 Ms온도 이상에서도 마르텐사이트 변태가 일어나게 된다. 외부에서 가해진 응력에 따른 Ms온도의 변화는 아래의 식과 같다[44].

$$dM_s / d\sigma = U_{max} / (d\Delta G / dT) \quad (\text{식4.1})$$

Ms온도 바로 직상에서 모상에 응력이 가해지면 화학적 구동력에 기계적 구동력이 가산되면 마르텐사이트 변태는 총구동력이 모상 → 마르텐사이트 변태에 필요한 자유에너지에 일치하는 임계응력에서 개시한다. 응력유기 마르텐사이트에 기여하는 기계적 구동력은 결정방위의 함수이며 마르텐사이트의 habit plane에서 분해 전단응력(Shear stress), habit plane에서 변태 전단방향으로의 전단변형률(Shear strain),

habit plane에서 수직 분해응력, 변태시 habit plane에 수직으로 팽창된 양에 의존한다. 낮은 응력에서도 변형유기 $R \rightarrow B19'$ 마르텐사이트 변태가 일어나는 이유는 어닐링 온도에 의해 변태구동력이 저하함에 따라 더 낮은 응력에서도 $B19'$ 변태가 유기되기 때문이다.

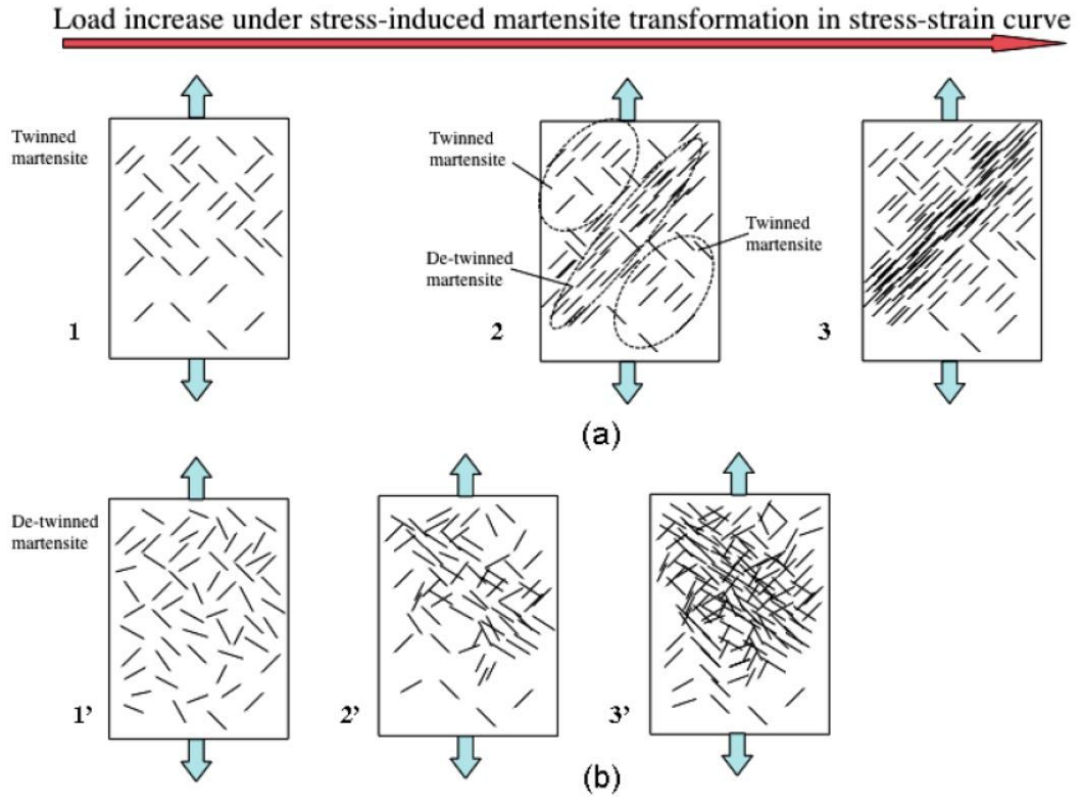


Fig. 4.53. Schematic illustrations of nucleation for local strain band. (a) NiTi with processing texture. (b) NiTi with recrystallization texture⁴³⁾.

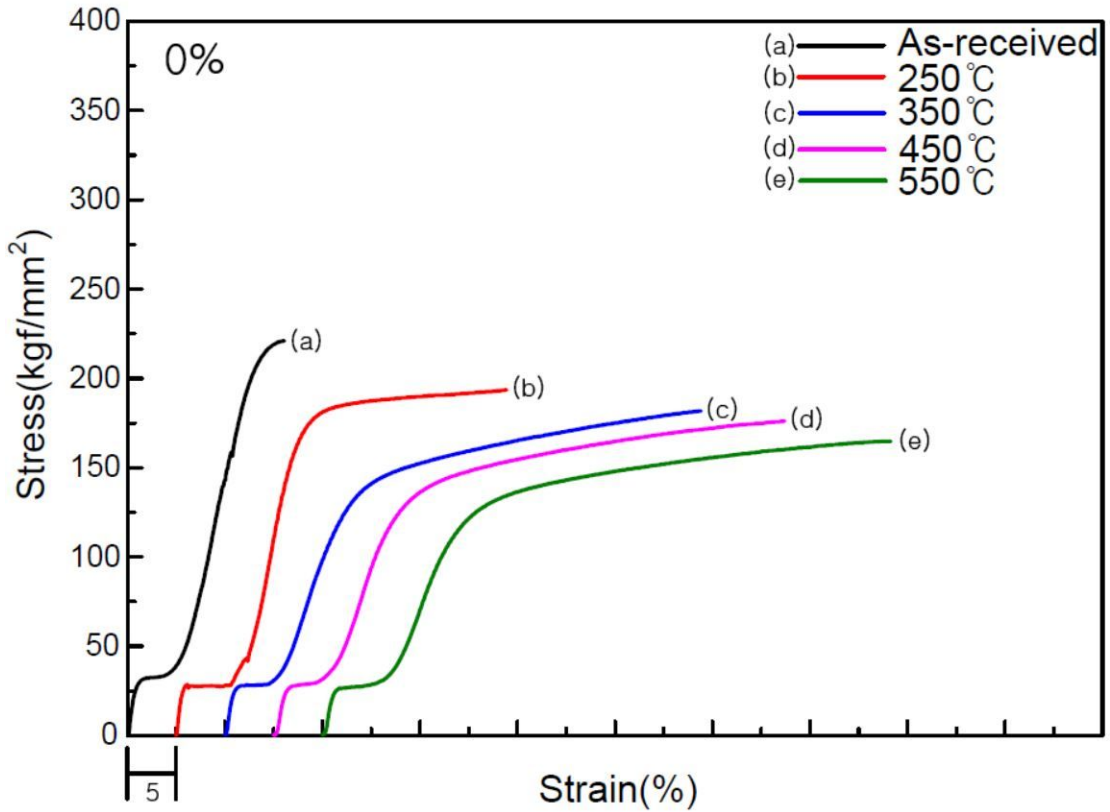


Fig. 4.54. Stress-strain curve of as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) wire with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing.

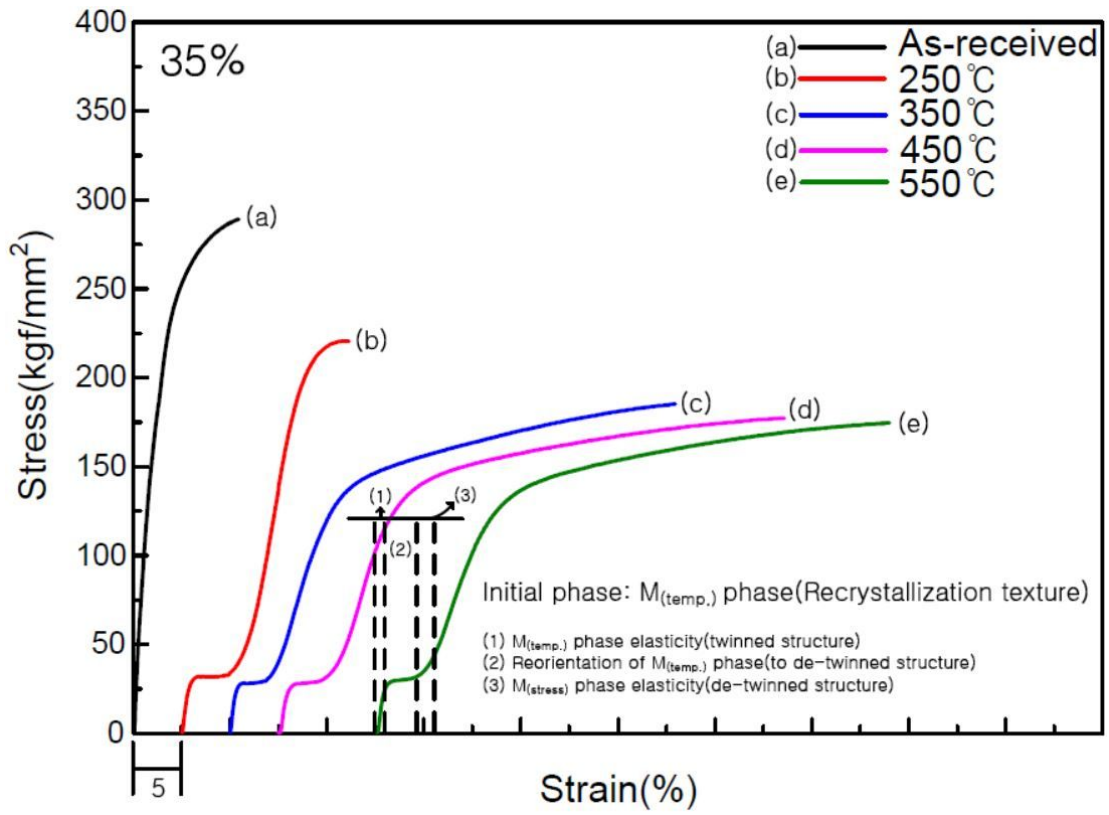


Fig. 4.55. Stress-strain curves of cold-rolled(35%) Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing.

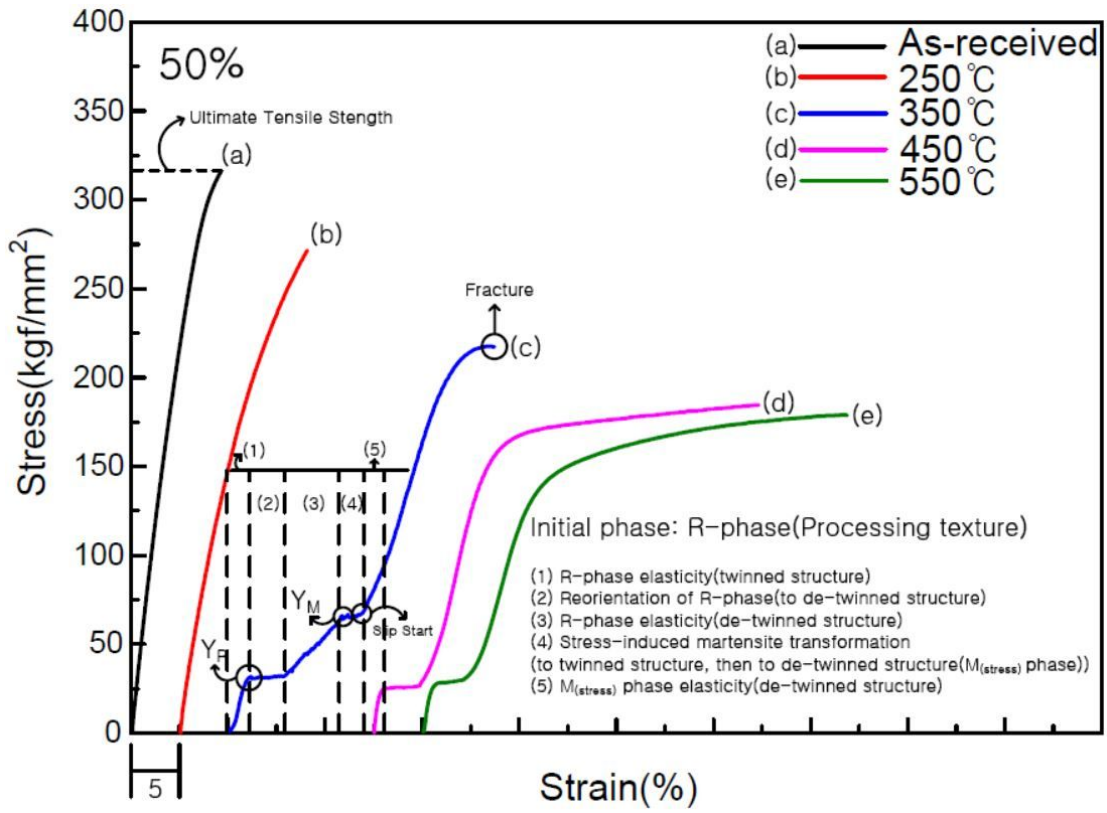


Fig. 4.56. Stress-strain curves of cold-rolled(50%) Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing.

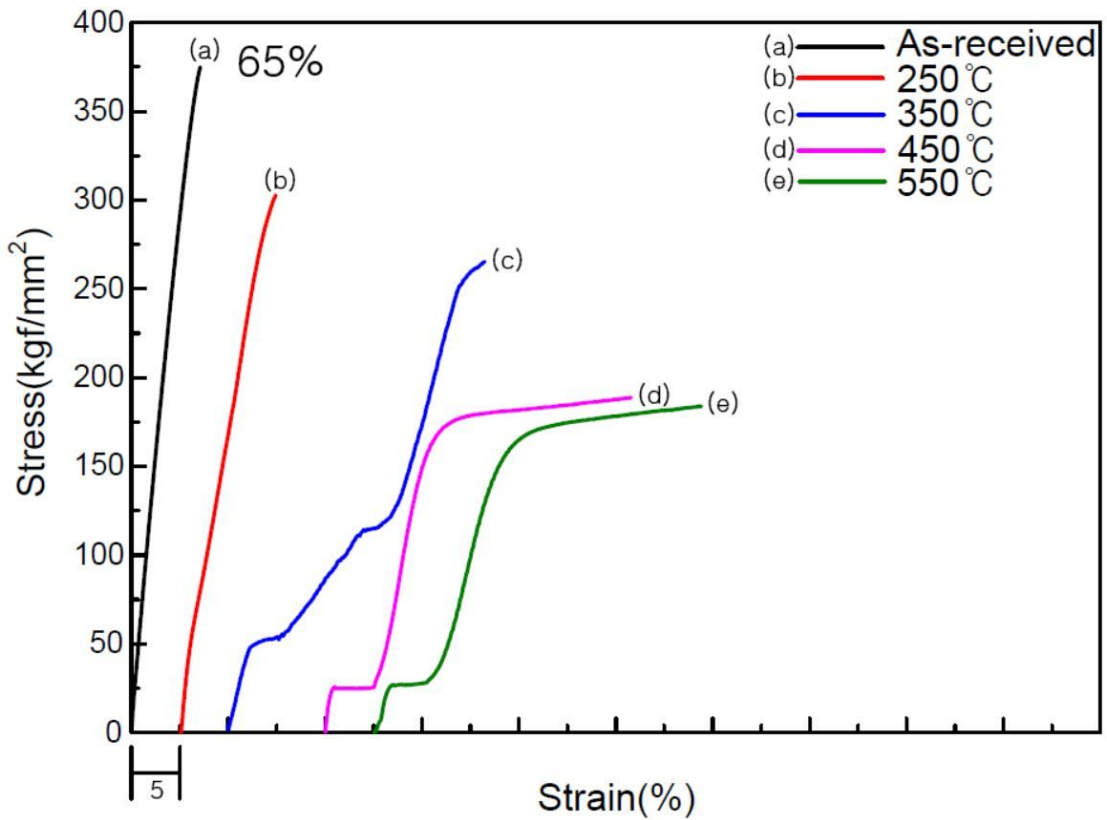


Fig. 4.57. Stress-strain curves of cold-rolled(65%) Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with annealing temperature ; (a) 0, (b) 250, (c) 350, (d) 450 and (e) 550°C x30min annealing.

4. 7. 가공도에 따른 x-선 회절분석

어닐링 온도에 따른 선재 및 리본들의 상변화를 알아보기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였으며, 결과는 Fig. 4.58 ~ 4.62에 나타내었다. Fig. 4.58 (a) 0, (b) 35, (c) 50 및 (d) 65%의 압하율로 냉간압연한 리본의 x-선 분석 결과이다. Fig. 4.58 (a)에서 보는바와 같이, 마르텐사이트 (110), (002), (11-1), (020), (111)면의 피크가 확인되었으나, 오스테나이트 (110) 그리고 R상의 (11·2) 및 (33·0)면의 피크는 관찰되지 않았다. 또한, Fig. 4. 58 (b)에서는 오스테나이트 (110) 그리고 R상의 (11·2) 및 (33·0)면의 피크를 비롯해 마르텐사이트 (002) 및 (020)면 또한 확인되지 않았으며, 마르텐사이트 (111)면 피크의 반가폭이 증가하였다.

Fig. 4.58에서 (c)도 (b)와 마찬가지로 가공도가 증가함에 따라, 오스테나이트 (110) 그리고 R상의 (11·2) 및 (33·0)면의 피크를 비롯해 마르텐사이트 (002) 및 (020)면의 피크 또한 확인 되지 않았다. 마르텐사이트 (111)면 피크강도는 감소하였으며, 마르텐사이트 (11-1)면의 피크는 미비하게 확인되었다. 또한, 65%의 최대 가공율을 갖는 Fig. 4.58 (d)에서는 마르텐사이트 (111)면의 피크만 미비하게 확인할 수 있었다. Fig. 4.59는 (a) 0, (b) 35, (c) 50 및 (d) 65%의 압하율로 압연한 후, 250°C에서 30분간 어닐링한 리본의 x-선 분석결과이다. Fig. 4.59 (a)에서 보는 바와 같이 250°C에서 어닐링한 선재는 마르텐사이트 (002), (020), (11-1) 및 (111)면의 피크가 확인 되었으며, (110)면의 마르텐사이트 피크와 (110)면의 오스테나이트 피크, (33·0) 및 (11·2)면의 R상 피크가 미비하게 확인 되었다.

Fig. 4.59 (b)에서는 마르텐사이트 (002), (11-1) 및 (111) 그리고 R상 (33·0)과 (11·2), 오스테나이트 (110)면의 피크가 확인되었고 마르텐사이트 (110) 및 (020)면의 피크는 확인되지 않았다. R상 (33·0)과 (11·2), 오스테나이트 (110)면의 피크의 강도는 증가했으며 그 외의 피크들은 Fig. 4.59 (a)보다 피크의 강도가 감소하였다. Fig. 4.59 (c)도 마찬가지로 Fig. 4.59 (b)와 비교하였을 때 R상 (33·0)과 (11·2), 오스테나이트 (110)면의 피크강도가 증가했으며 마르텐사이트 (002), (11-1) 및 (111)면의 피크가 미비하게 확인되었다. 그리고 나머지 상들의 피크는 관찰되지 않았다. Fig. 4.59 (d)에서는 R상 (33·0)과 (11·2)면, 오스테나이트 (110)면의 피크강도가 눈에 띄게 증가 했으며 나머지 상들의 피크는 관찰되지 않았다. Fig. 4.60은 (a) 0, (b) 35, (c) 50 및 (d) 65%의 압하율로 압연한 후, 350°C에서

30분간 어닐링한 리본의 x-선 분석결과 이다. Fig. 4.60(a)에서 보는바와 같이, 마르텐사이트 (002), (020), (11-1) 및 (111), 오스테나이트 (110), R상 (33·0) 및 (11·2)면의 피크가 확인되었으며 (110)면의 마르텐사이트는 피크는 미비하게 확인되었다. Fig. 4.60 (b)에서는 마르텐사이트(110)면의 피크가 소멸하였고, 마르텐사이트 (002) 및 (11-1)면의 피크강도가 감소하였으며 오스테나이트 (110), R상 (33·0) 및 (11·2)면의 피크강도가 증가하는 반면에 (020) 및 (111)면의 마르텐사이트 피크는 큰 변화가 없었다. Fig. 4.60 (c)에서는 (020)면의 마르텐사이트 피크가 소멸했으며, (110)면의 마르텐사이트 피크 역시 Fig. 4.60 (b)와 같이 확인되지 않았다. 그리고 (002), (11-1) 및 (111)면의 마르텐사이트의 피크의 강도는 감소하였다. 하지만, 오스테나이트 (110), R상 (33·0) 및 (11·2)면의 피크의 강도는 증가하였다. Fig. 4.60 (d)에서는 오스테나이트 (110), R상 (33·0) 및 (11·2)면의 피크의 강도가 확연히 증가했으며, (002)면의 마르텐사이트 피크와는 큰 차이가 없었다. 또한, Fig. 4.60 (c)와 같이 (020) 및 (110)면의 마르텐사이트 피크는 확인되지 않았으며 (111)면의 마르텐사이트 피크는 미비하게 확인되었다.

Fig. 4.61 (a) 0, (b) 35, (c) 50 및 (d) 65%의 압하율로 압연한 후, 450°C에서 30분간 어닐링한 리본의 x-선 분석결과이다. Fig. 4.61 (a)에서 보는바와 같이 마르텐사이트 (002), (020), (11-1) 및 (111), 오스테나이트 (110), R상 (33·0) 및 (11·2)면의 피크가 확인되었으며, (110)면의 마르텐사이트는 피크는 미비하게 확인되었다. Fig. 4.61 (b)를 보면 오스테나이트 (110), R상 (33·0) 및 (11·2)면의 피크의 강도가 눈에 띄게 감소했으며, (11-1)면의 마르텐사이트 피크의 강도도 감소하였다. (110)면의 마르텐사이트 피크의 강도는 증가했으며, (002), (020) 및 (111)면의 마르텐사이트 피크의 강도는 큰 변화가 없었다. Fig. 4.61에서 (c)도 (b)와 비슷한 경향을 보였으며 (11-1)면의 마르텐사이트 피크의 강도가 약간 증가하는 걸 확일 할 수 있다. Fig. 4.61 (d) 또한 Fig. 4.61의 (c)와 비슷한 경향을 확인 할 수 있으며, (110)면의 마르텐사이트 피크의 강도가 약간 증가하는 것을 확일 할 수가 있다.

Fig. 4.62는 (a) 0 (b) 35, (c) 50 및 (d) 65%의 압하율로 압연한 후, 550°C에서 30분간 어닐링한 리본의 x-선 분석 결과이다. Fig. 4.62에서 보는바와 같이 (a), (b), (c) 및 (d)에서 마르텐사이트 (110), (002), (11-1), (020) 및 (111)면의 피크와 오스테나이트 (110)면의 피크 그리고 R상의 (11·2) 및 (33·0)면의 피크가 모두 확인되었으며, 가공도가 증가함에 따라 (110)면의 마르텐사이트 피크의

강도가 증가하였고, 마르텐사이트 (002), (11-1), (020) 및 (111)면의 피크와 오스테나이트 (110)면의 피크 그리고 R상의 (11·2) 및 (33·0)면의 피크의 강도는 감소하였다. 따라서, 어닐링 온도가 증가함에 따라 반가폭은 감소하였으며 피크의 강도는 눈에 띄게 증가하였고, 가공도에 관계없이 550°C의 어닐링 온도에서는 모든 면에서 회절이 나타났다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 피크의 반가폭은 감소하고 피크의 강도가 증가하는 이유는 어닐링에 의해 도입된 잔류응력 해소, 전위의 소멸 및 재결정이 일어나기 때문이다.

냉간가공량이 증가하면 많은 마르텐사이트 플레이트가 stress-induced parent phase(SIP)로 유기되며, SIP B2상의 부분적인 변형으로 인해 B2상의 회절피크가 브로드 해진다[41]. 또한 마르텐사이트 상태에서 냉간압연 후에, (110) B2상의 회절 피크가 관찰 되는 이유는 냉간가공에 의한 유기-소성변형 또는 어닐링 온도의 증가 때문이다. 냉간가공한 시편에서는 현저한 피크의 팽창이 관찰되며, 이것은 결정립 크기의 감소와 격자변형의 생성과 관련이 있다[37].

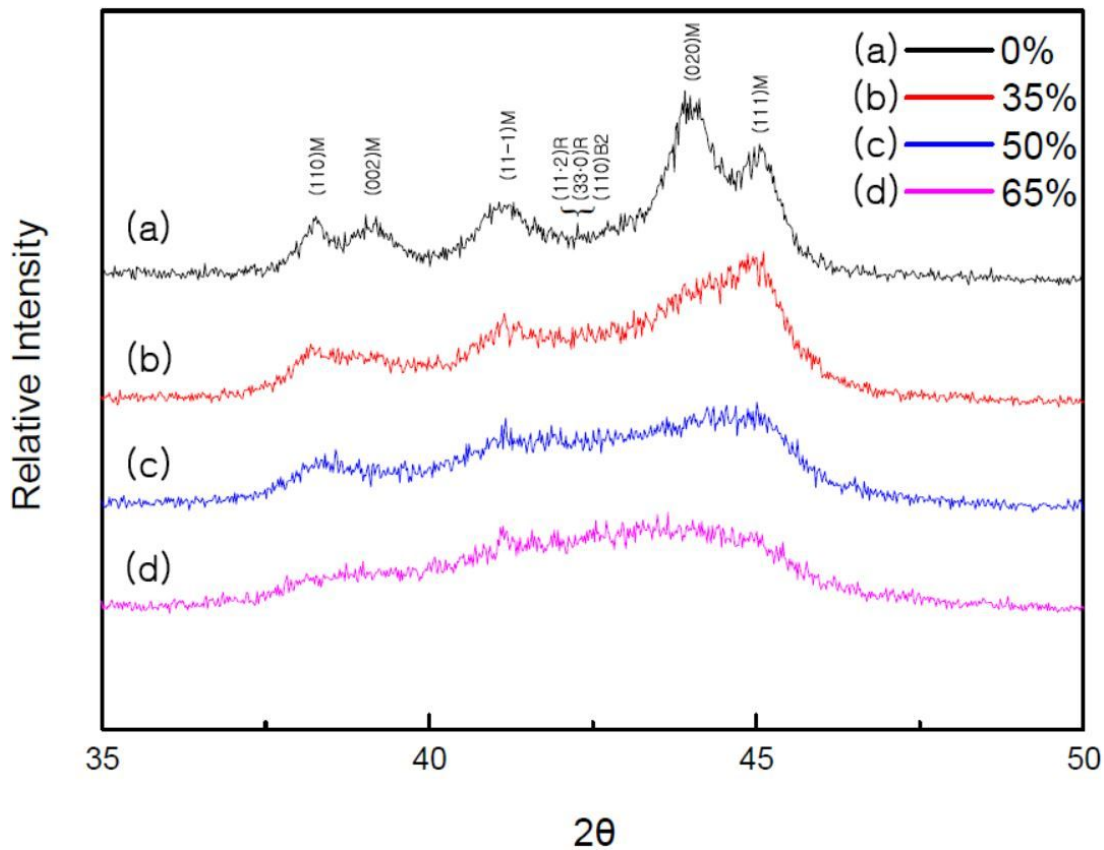


Fig. 4.58. X-ray diffraction patterns of as-received Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$) with the ratio of cold rolling; (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled.

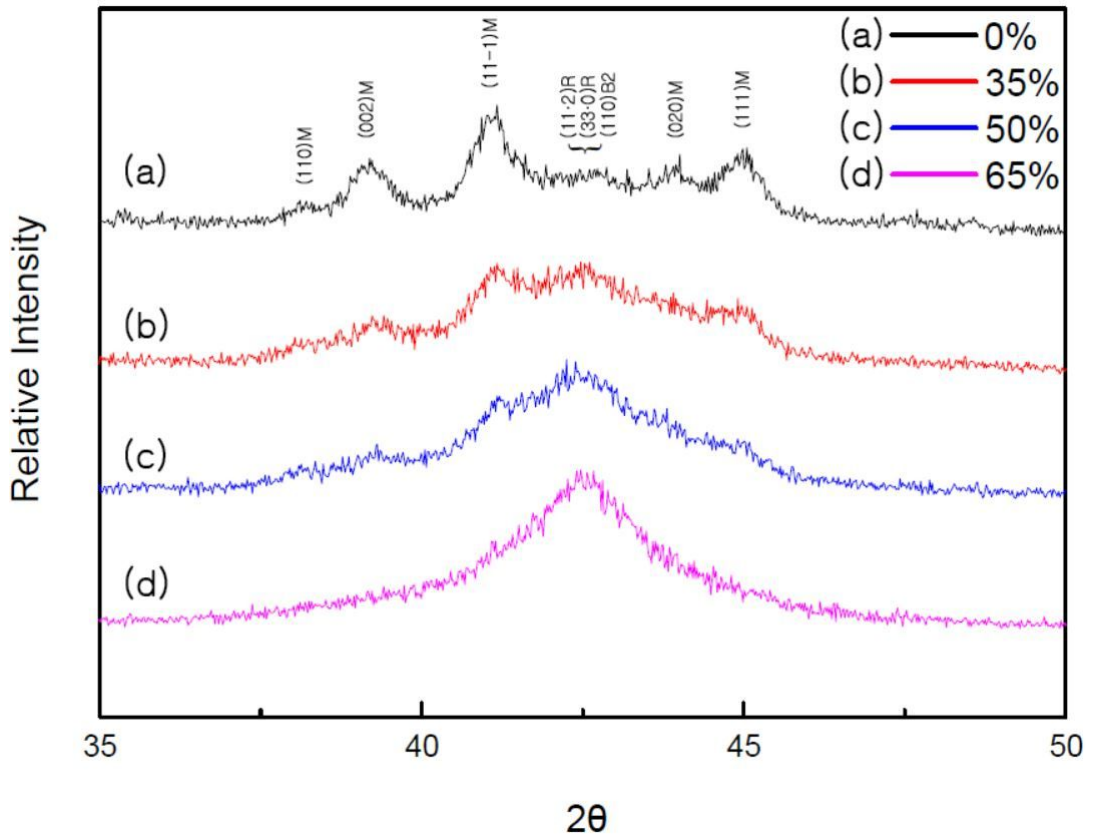


Fig. 4.59. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at $250^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled.

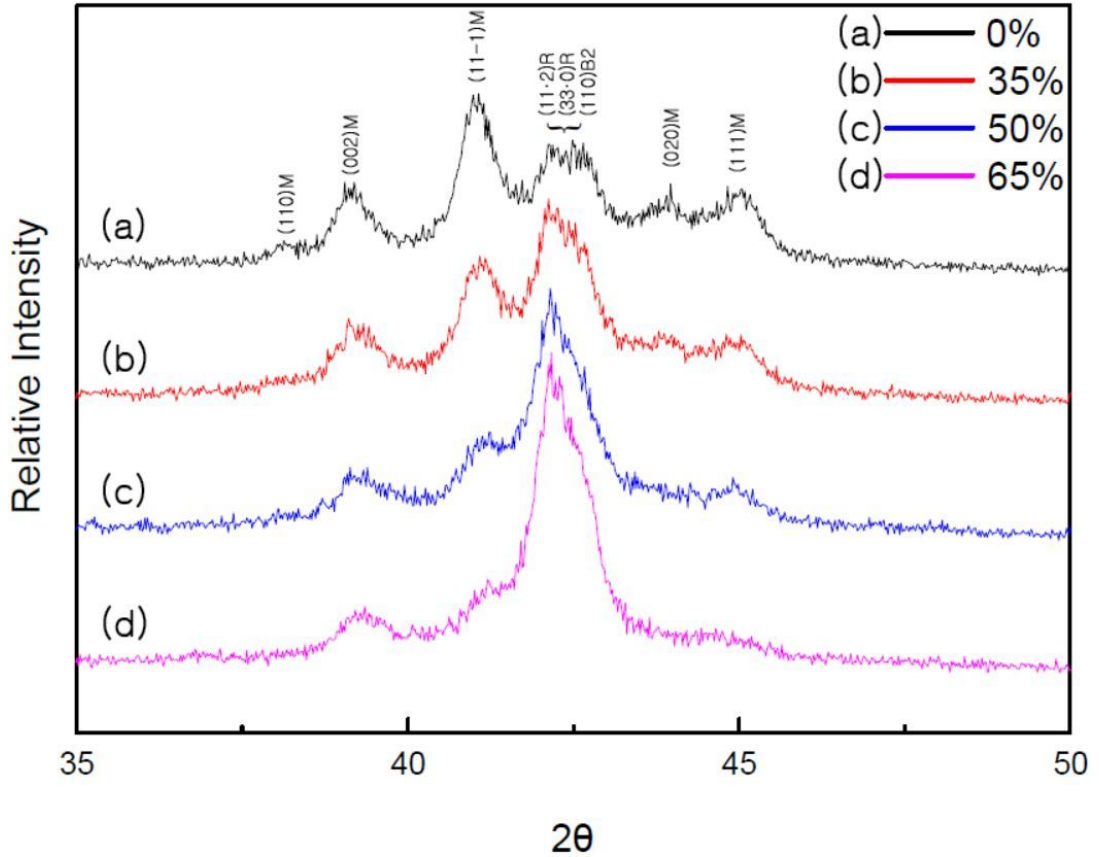


Fig. 4.60. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at $350^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled.

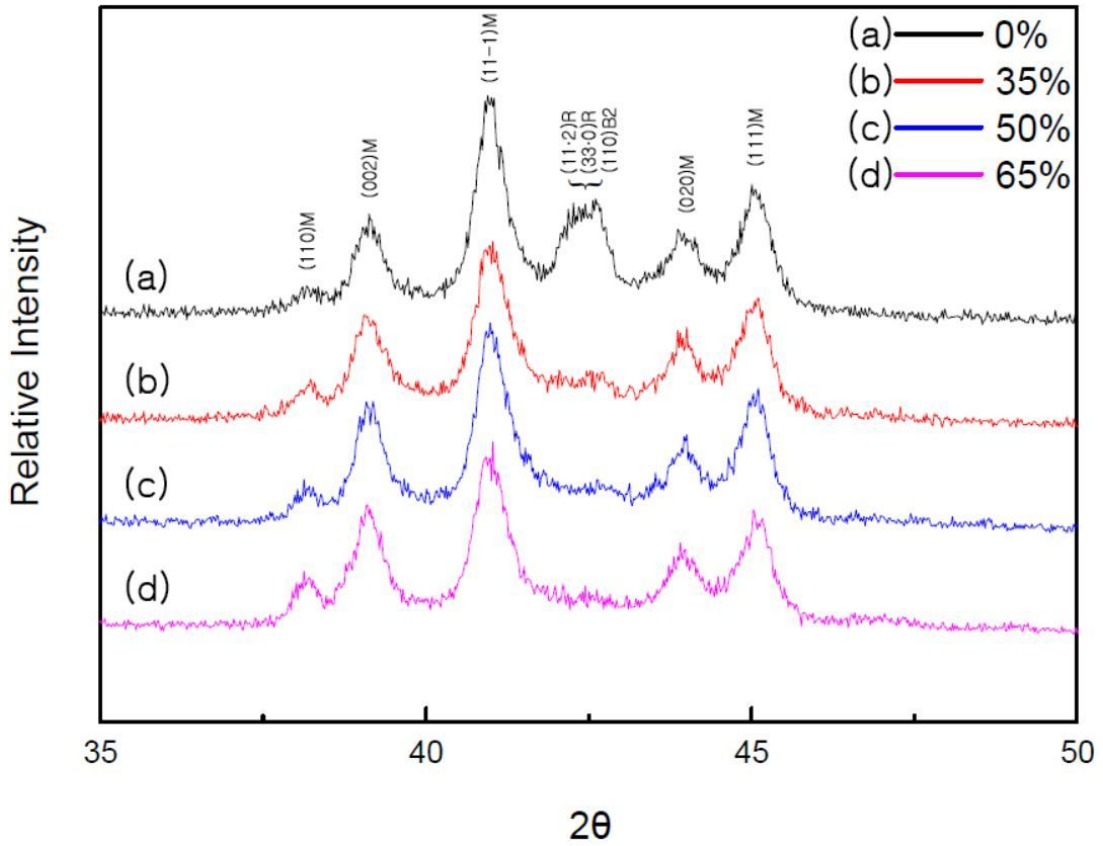


Fig. 4.61. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at $450^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled.

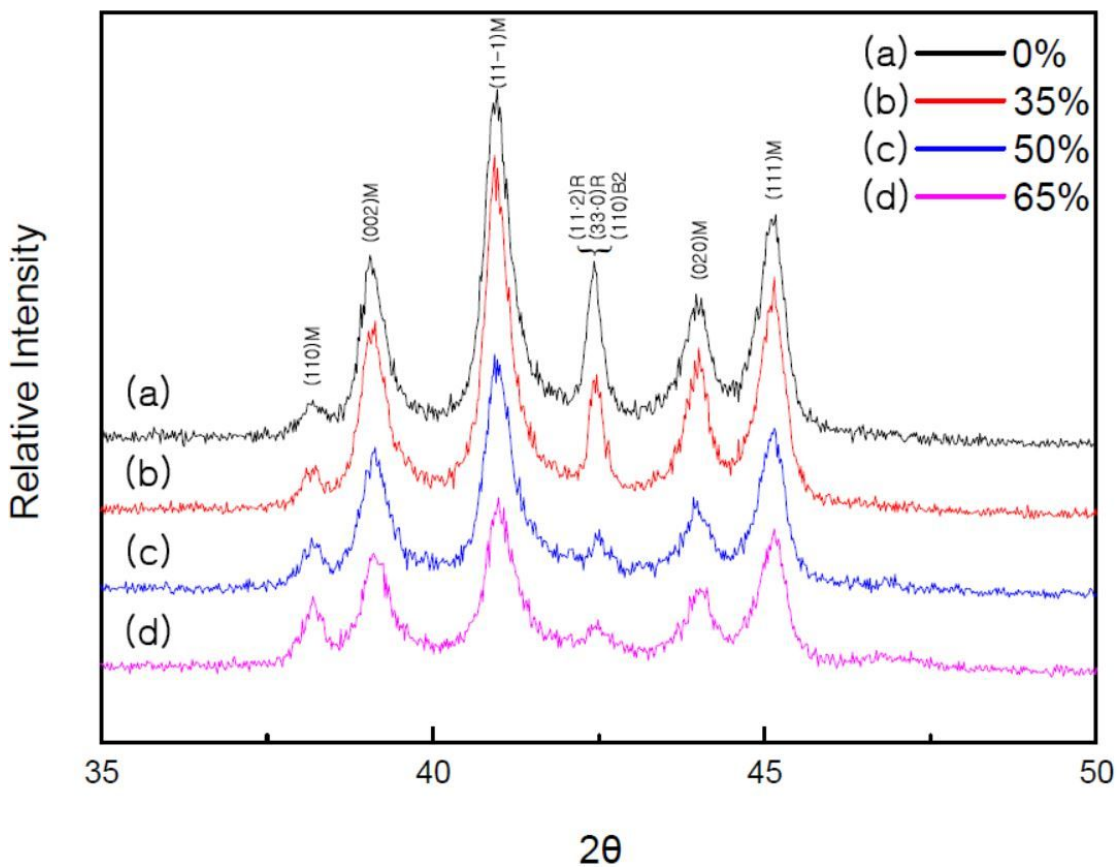


Fig. 4.62. X-ray diffraction patterns of cold-rolled and then annealed at 550°C x 30min Flexinol($\varnothing=500\mu\text{m}$); (a) 0, (b) 35, (c) 50 and (d) 65% cold-rolled.

4. 8. 어닐링 온도에 따른 형상회복 특성평가

어닐링 온도에 따른 형상회복 특성을 평가하기 위하여 as-received 선재와 35, 50 및 65%로 냉간압연한 리본들을 250~550℃까지 어닐링 하여 각 시편들을 밴딩한 후 A_f 이상에서 끊는 용액에 침지시킨 후 밴딩전 후의 각도를 비교하였다. Fig. 5.63은 압연하지 않은 as-received wire이며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 회복률이 감소하였다. Fig. 5.64는 35%의 압하율로 냉간압연한 리본이며 어닐링 하지 않은 리본에서는 회복특성이 나타나지 않았으며 250℃ 어닐링 온도에서부터 회복특성이 나타났고 어닐링 온도가 증가함에 따라 as-received wire와 마찬가지로 회복률이 감소하였다. 50%로 압연한 Fig 5.65와 65%로 압연한 Fig. 5.66은 250℃의 온도까지는 회복특성이 나타나지 않았고 350℃의 어닐링 온도이상에서부터 회복특성이 나타나기 시작하였으며 어닐링 온도가 증가함에 따라 회복률이 감소하였다.

즉, as-received wire와 압연한 리본에서는 어닐링 온도가 증가함에 따라 형상회복률이 감소하였으며, Fig. 4.63에서 보는바와 같이 어닐링 하지 않은 as-received 선재에서는 100%의 형상 회복률을 보였고 어닐링 온도가 증가함에 따라, 90, 77.14, 62.85 및 14.28%로 감소하였다.

Fig. 4.64는 35%의 압하율로 압연한 리본이며 어닐링 하지 않았을 때에는 가공에 의해 회복특성이 나타나지 않았으며 250℃의 어닐링 온도에서 가장 높은 100% 회복률을 보였고, 선재와 마찬가지로 어닐링 온도가 증가함에 따라 50, 37.14 및 14.28%로 회복률이 감소하였다. Fig. 4.65에서 50%로 압연한 리본에서는 350℃의 어닐링 온도에서 100%의 회복률을 보였으며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 30.30 및 14.28%로 회복률이 감소하였다. Fig. 4.66에서 보는바와 같이 65%에서도 50%와 마찬가지로 회복특성이 350℃에서 100%로 나타났으며, 450 및 550℃로 어닐링 온도가 증가함에 따라 26.66 및 14.28%로 회복률이 감소하였다.

초기에 가공한 리본에서 형상회복특성이 나타나지 않은 이유는 가공 시 도입된 전위에 의해 마르텐사이트 변태가 어려워지기 때문이다. 따라서 가공에 의해 마르텐사이트의 변태가 어려워짐에 따라 twin-boundary가 이동하지 못해 twin-martensite가 detwin-martensite로 변태하지 못하기 때문이다. 또한 35%는 250℃, 50 및 65%는 350℃에서부터 회복특성이 나타나는데, 35%는 가공경화가 50 및 65%보다 적어 250℃에서 회복특성을 보이며 50과 65%는 더 높은 어닐링

온도에서 회복특성을 보였다. 가공도가 높을수록 더 높은 어닐링 온도에서 형상회복 특성이 나타나는 이유는 가공에 의해 재료내부에 응력 또는 전위의 양이 가공도가 높은 쪽이 더 많아 마르텐사이트 변태가 어렵기 때문이다. 또한 어닐링 온도가 증가함에 따라 재료내부의 전위 및 응력이 해소 되면서 마르텐사이트 격자 결함이 해소됨에 따라 상변태 특성이 나타난다. 그리고 어닐링 온도가 증가함에 따라 회복률이 낮아지는 이유는 결정립의 크기와 관련이 있다. 결과적으로 양호한 형상기억능을 나타내기 위해서는 외부응력에 의해 B19' 마르텐사이트 베리언트의 재배열이 쉽게 일어날 수 있는 적절한 변태온도의 조정이 필요하고 이를 위해서는 결정립 변형 또는 전위와 같은 격자결함들이 없어야 하고 또한 변형중에 전위가 도입되지 않을 정도의 기지의 강도가 충분히 높아야 한다.

또한 어닐링 온도가 가공량에 비해 낮으면 높은 전위밀도에 의해 형상회복에 주로 기여하는 B19' 마르텐사이트의 생성 또는 베리언트의 재배열이 쉽지 않기 때문에 형상 회복률이 저하한다. 그러나 어닐링 온도가 증가하면 어닐링에 의해 결정격자 내에 존재하는 결함들이 소멸되고 이에 따라 변태온도는 상승하게 되며 밴딩중의 전위의 도입에 우선하여 마르텐사이트의 핵생성, 마르텐사이트의 성장 및 베리언트의 재배열 보다 더 낮은 응력에서 일어날 수 있기 때문에 형상회복률은 증가한다. 그러나 어닐링온도가 너무 높으면 냉간가공중에 도입된 격자결함들이 소멸될 수 있는 어닐링 온도이긴 하지만 격자결함들의 소멸과 동시에 결정립이 성장하기 때문에 밴딩중에 R상 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태 이외에 기지의 슬립이 개재되어 형상 회복률이 저하한다.

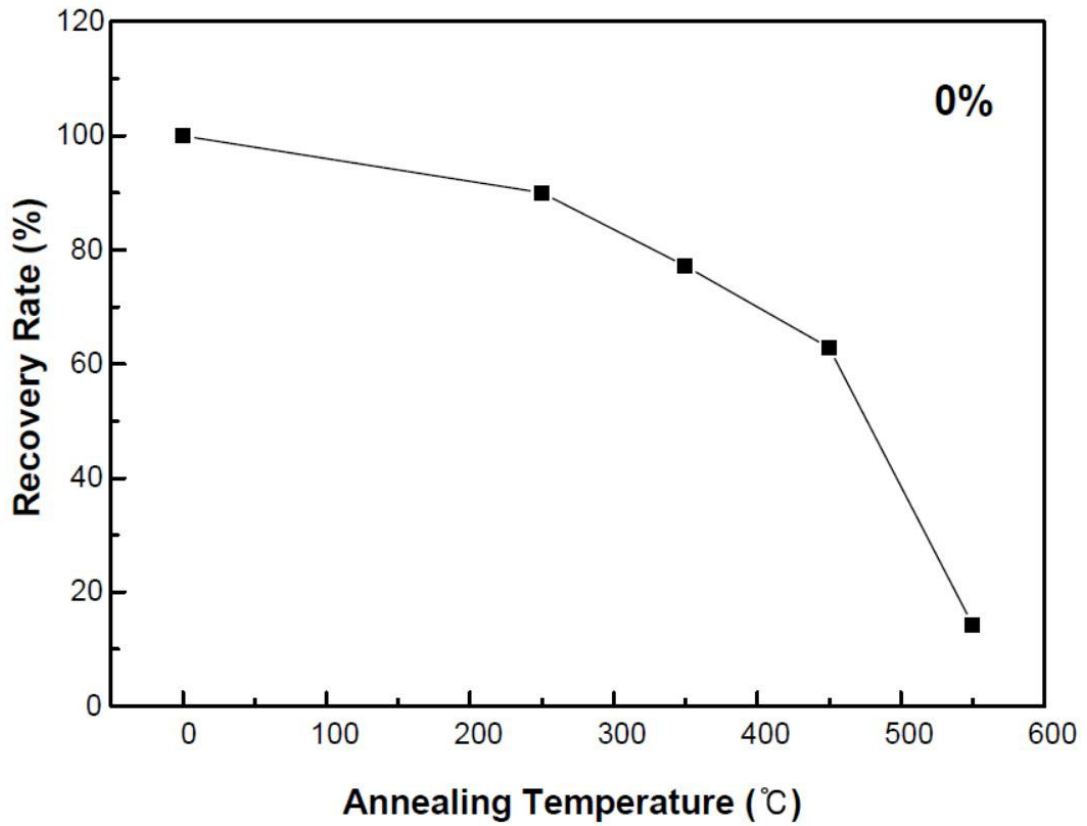


Fig. 4.63. Change in recovery rate of 0% cold-rolling according to annealing temperature.

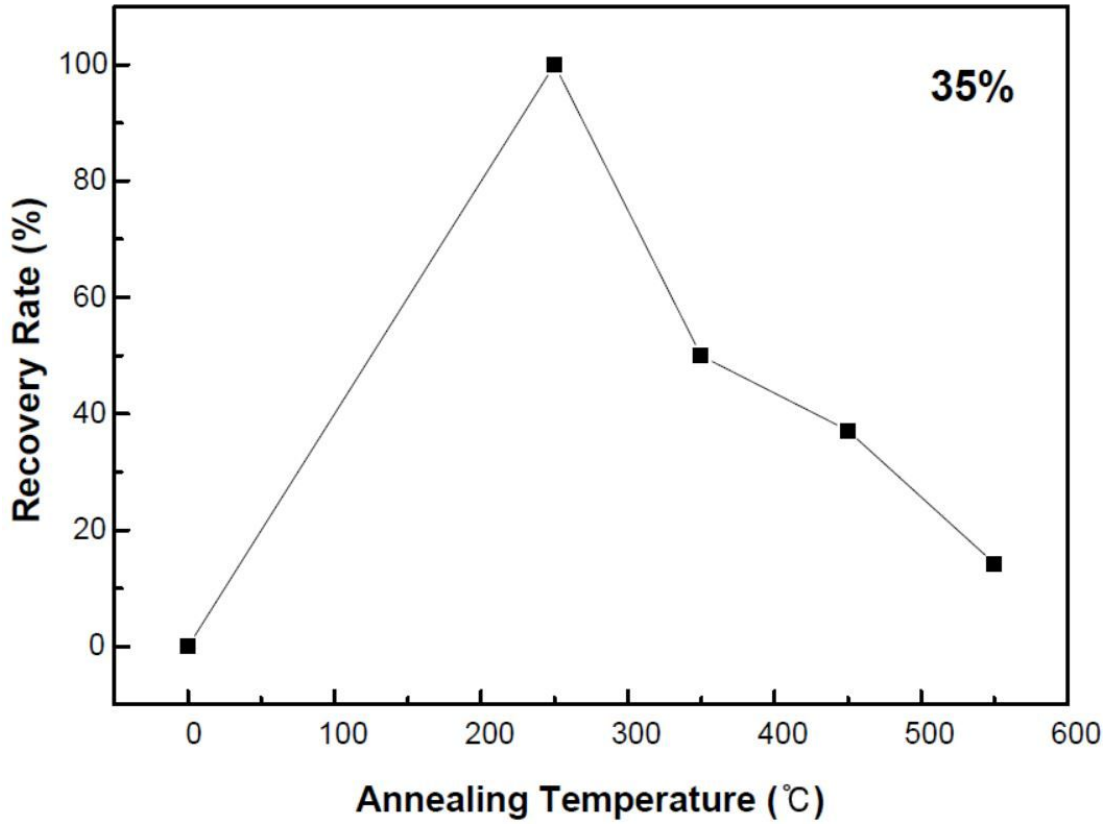


Fig. 4.64. Change in recovery rate of 35% cold-rolling according to annealing temperature.

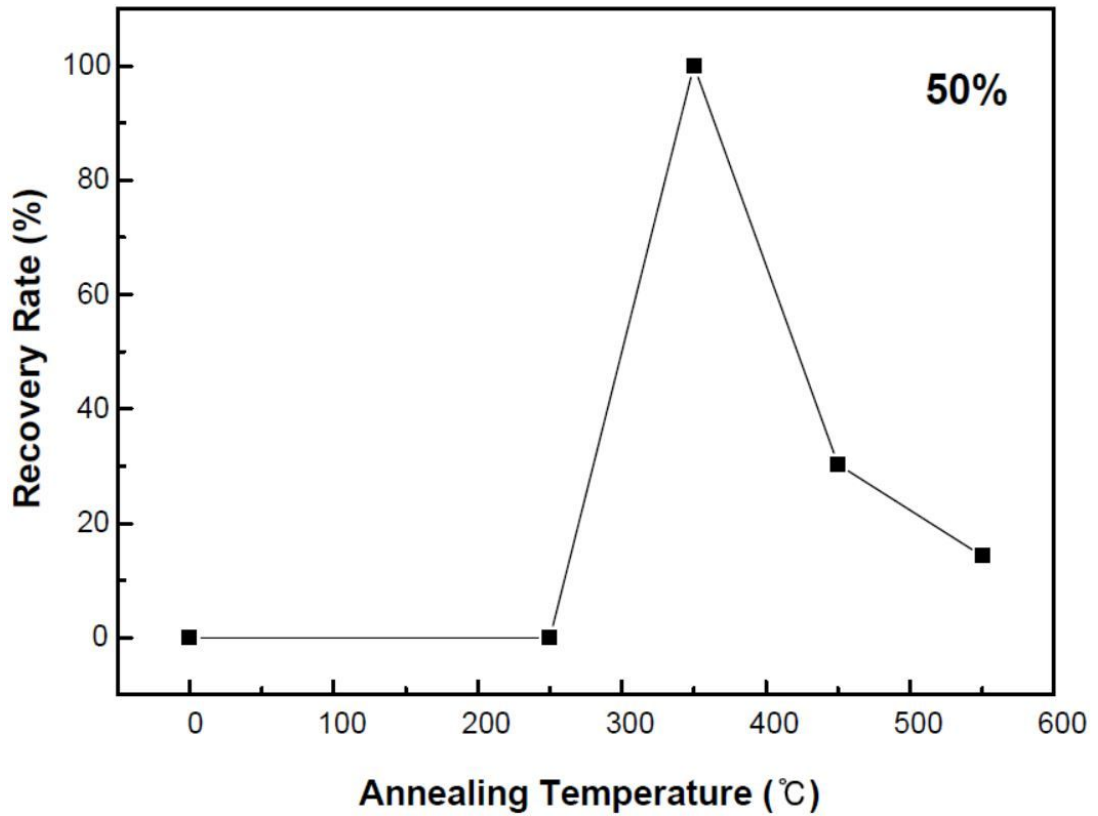


Fig. 4.65. Change in recovery rate of 50% cold-rolling according to annealing temperature.

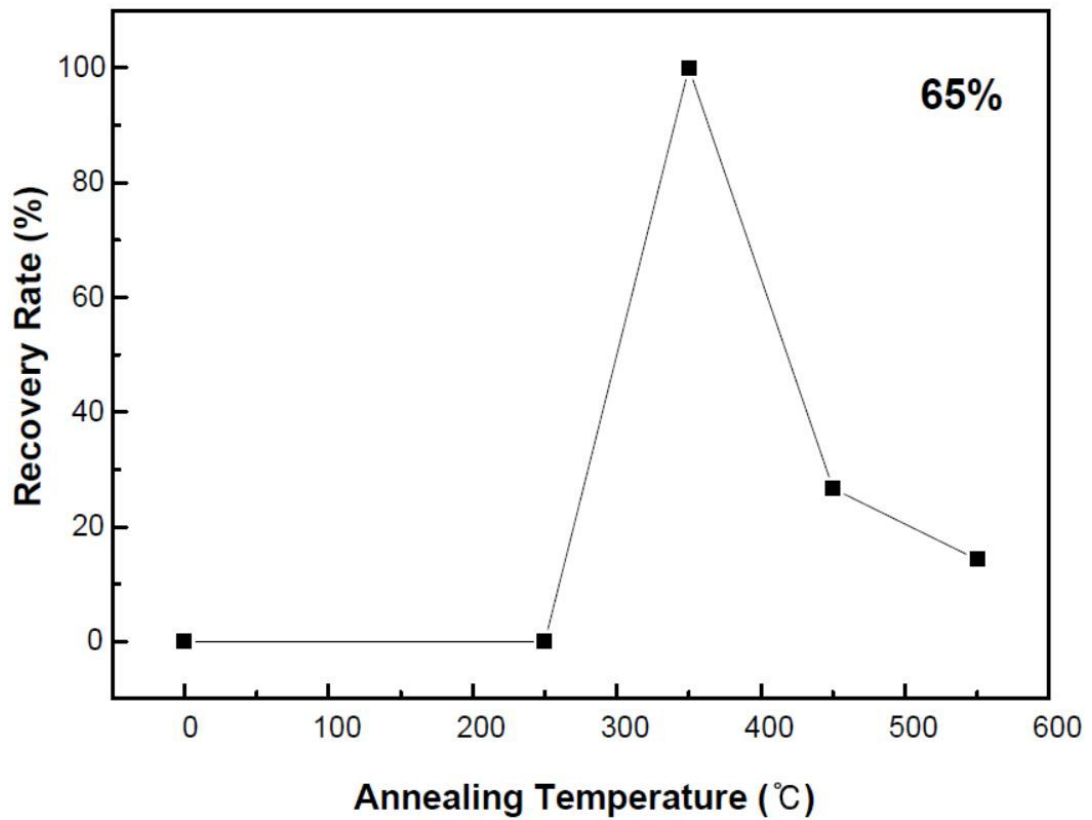


Fig. 4.66. Change in recovery rate of 65% cold-rolling according to annealing temperature.

제 5 장 결 론

본 연구에서는 자동차분야 및 의료분야에서 액츄에이터로 널리 사용되고 있는 Ni과잉 조성의 Ti-Ni계 형상기억합금 선재를 냉간압연 하여 가공열처리에 따른 기계적 성질, 미세조직 변화, 마르텐사이트 변태 및 형상회복 특성에 대하여 연구하였다.

(1) 압하율에 따른 냉간압연 상태를 비교하기 위하여 $\varnothing=500\mu\text{m}$ 인 Ti-Ni 형상기억합금을 35, 50, 65%의 압하율로 압연하였다. 그 결과 65%에서는 균열이 관찰되었다.

(2) 압연속도, 압연하중, 어닐링 유무에 따라 압연특성을 비교하기 위하여 100, 250, 300 및 $500\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 선재를 냉간압연하였다. 압연속도에서 $100\mu\text{m}$ 의 선재는 63%, $250\mu\text{m}$ 는 60.88%, $300\mu\text{m}$ 는 65.4% 및 $500\mu\text{m}$ 는 51.68%로 선재의 선경에 상관없이 2m/min의 압연속도에서 가장 높은 두께감소율이 나타났다. 압연하중에서는 1m/min의 압연속도에서 $100\mu\text{m}$ 는 압하력이 가장 큰 1.60(kgf)에서 84%, 2m/min에서 $300\mu\text{m}$ 는 1.9(kgf)의 하중에서 68.33%로 가장 높은 두께감소율을 보였다.

어닐링 유무에 따른 압연에서는 2m/min의 압연속도에서 as-received 상태의 $100\mu\text{m}$ 선재는 1pass에서 66%, 450°C 에서 30분 동안 어닐링한 $100\mu\text{m}$ 에서는 1pass에서 74%의 두께 감소율을 보였다. as-received 상태의 $250\mu\text{m}$ 는 46.8%, 어닐링한 $250\mu\text{m}$ 는 51.6%의 두께 감소율을 보였다. 또한 $300\mu\text{m}$ 의 as-received는 41.6%, 어닐링한 $300\mu\text{m}$ 는 54% 및 as-received 상태의 $500\mu\text{m}$ 는 43.4%, 어닐링한 $500\mu\text{m}$ 의 두께 감소율은 66%이다. 초기에 어닐링한 선재의 두께감소율이 더 크지만 2pass 이상부터는 어닐링 유무에 상관없이 두께 감소율은 큰 차이가 없었다.

(3) 어닐링 온도에 따른 비커스경도 변화를 조사하였다. 가공도가 가장 큰 65%의 as-received의 리본이 325.6Hv 로 경도값이 가장 높았고, 가공하지 않은 0%의 as-received의 선재가 211Hv 로 경도값이 가장 낮았다. 따라서 경도값은 $0 < 35 < 50 < 65\%$ 로 가공량이 증가함에 따라 경도값이 증가했다. 또한, 리본으로 압연한 시편에서는 시편의 가장자리의 경도값이 시편의 중심부의 경도값 보다 낮게 나왔으며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 경도값은 가공도에 상관없이 감소하였다.

(4) DSC를 이용하여 열분석 실험한 결과 as-received 선재에서 냉각 시 B2 → R상 → B19'의 정변태가 일어나고 가열 시 B19' → B2 상으로 역변태가 일어났다. 하지만 리본으로 압연한 선재에서는 어떠한 상변태도 일어나지 않았으며 어닐링 온도가 증가함에 따라 냉각 시 B2 → R상 → B19', 가열 시 B19' → B2 변태가 일어났다. 35%는 250 및 350°C의 어닐링 온도에서 냉각 시 B2 → R상 → B19' 변태가, 가열 시 B19' → B2 상으로 변태가 일어났으며 가공도가 더 높은 50, 65%에서는 350°C의 온도에서 냉각 시 B2 → R상 → B19', 가열 시 B19' → B2로 변태가 일어났다. 450°C 이상의 어닐링 온도에서 부터는 가공도에 상관없이 B2 → R상 변태가 사라지고 B2 ↔ B19'의 변태가 일어났으며 어닐링 온도가 증가함에 따라 B19' 마르텐사이트 변태온도와 역변태의 온도가 상승 하였다.

(5) 가공에 의한 어닐링 온도에 따른 변형띠를 관찰하기 위하여 광학 현미경과 주사전자 현미경을 이용하여 변형띠를 관찰하였다. as-received 선재는 변형띠가 관찰되지 않았으며, 35, 50, 65%의 가공도를 갖는 리본에서는 변형띠가 관찰되었다. 변형띠의 정도는 가공도가 가장 큰 65%에서 가장 두드러지게 나타났으며 가공도에 따라 전파되는 변형띠의 형상도 다르게 나타났다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 변형띠는 가공도에 상관없이 소멸되는 과정을 보였지만 35%의 가공도를 갖는 리본에서는 350°C의 어닐링 온도에서 변형띠가 완전 소멸하였으며 50%에서는 550°C의 온도에서 변형띠가 완전히 소멸되었다. 또한 65%는 550°C에서 어닐링 하더라도 잔류 변형띠가 존재했다.

(6) 가공에 의한 어닐링 온도에 따른 마르텐사이트 조직을 관찰하기 위하여 광학 현미경과 주사전자 현미경을 이용하여 마르텐사이트 조직을 관찰하였다. 35, 50, 65%의 가공도를 갖는 마르텐사이트 플레이트가 as-received 선재의 마르텐사이트 플레이트보다 더 미세하게 나타났다. 또한 가공도가 가장 높은 65%의 마르텐사이트 조직이 가장 미세하며 35%의 리본은 250°C의 어닐링 온도에서 마르텐사이트 조직이 나타나기 시작하였고 50, 65%에서는 350°C의 온도에서 마르텐사이트 조직이 나타나기 시작하였다.

(7) 가공에 의한 어닐링 온도에 따른 응력-변형률 특성을 평가하기 위하여 as-received 선재와 35, 50 및 65%로 압연한 리본들에 대해서 인장시험을 실시하였다. as-received 선재에서는 어닐링 하지 않더라도 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 일어났다. 35%에서는 250°C 온도에서부터 R상 → B19' 변태가 일어났고 어닐링하지 않았을 때에는 일반 금속재료와 마찬가지로 변형초기에 탄성변형이 일어났다. 또한 50, 65%의 리본에서도 250°C 까지 변형초기에 탄성변형이 일어났으며 350°C 에서는 R상의 재배열 → R상 → B19' 변태가 일어났고 450°C 에서부터는 R상 → B19' 변태가 일어났다. 연신율은 550°C에서 어닐링한 선재가 58.2%로 가장 높았고 최대인장강도는 164.2 kgf/mm²로 가장 낮았다. 또한 65%의 어닐링하지 않은 리본에서는 연신율이 7.1%로 낮았으며 최대인장강도는 374.4 kgf/mm²로 가장 높았다. 즉 연신율은 65 < 50 < 35 < 0% 가공도를 갖는 순이며 최대인장강도는 0 < 35 < 50 < 65% 순이다. 그리고 가공도와 상관없이 어닐링 온도가 증가함에 따라 연신율은 증가하였고 최대인장강도는 감소하였다.

(8) 가공에 의한 어닐링 온도에 따른 선재 및 리본들의 상변화를 알아보기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 압하율이 증가함에 따라 마르텐사이트 및 오스테나이트의 회절피크는 브로드 해지며 피크의 강도는 저하한다. 하지만 어닐링 온도가 250 ~ 450°C로 증가함에 따라서 가공도에 상관없이 R상 (11·2) 및 (33·0) 그리고 B2상의 (110)면의 피크의 강도는 증가하며 가공도가 가장 높은 65%의 피크가 가장 크다. 가공도가 작으면 작을수록 R상 (11·2), (33·0) 및 B2상의 (110)면의 피크는 작게 나타났으며, 550°C의 어닐링 온도에서는 가공도에 관계없이 모든 면에서 회절이 나타났다.

(9) 가공에 의한 어닐링 온도에 따른 형상회복 특성을 평가하기 위하여 형상회복 특성시험을 실시하였다. As-received 선재는 어닐링하지 않았을 때 형상회복률이 100%로 가장 좋았으며 35%는 250°C에서, 50 및 60%의 가공도를 갖는 리본에서는 350°C의 어닐링 온도에서 형상회복이 100%로 가장 좋았다. 하지만 모든 시편에서 100% 형상회복을 하는 온도이상에서 어닐링 하면 회복특성은 감소하였다. 또한, 35, 50 및 65%로 가공한 시편에서는 형상회복이 최초로 나타나는 온도에서 100%의 회복률을 보였다.

참 고 문 헌

- [1] Otsuka, Kazuhiro, and Xiabing Ren. "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys." *Progress in materials science* 50.5 (2005): 511-678..
- [2] Mitwally, Mohamed E., and Mahmoud Farag. "Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy." *Materials Science and Engineering: A* 519.1 (2009): 155-166.
- [3] Van Humbeeck, Jan. "Non-medical applications of shape memory alloys." *Materials Science and Engineering: A* 273 (1999): 134-148.
- [4] Trolier-McKinstry, S., and R. E. Newnham. "Sensors, actuators, and smart materials." *MRS bulletin* 18.04 (1993): 27-33.
- [5] Oshida, Yoshiki. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. Elsevier, 2010.
- [6] L. Delaey, E. V. Krishnan and H. Tas, *J. Mat. Sci.*,9 (1974) 1521.
- [7] Hornbogen, E., and G. Wassermann. "UBER DEN EINFLUSS VON SPANNUNGEN UND DAS AUFTRETEN VON UMWANDLUNGSPLASTIZITAT BEI DER BETA-1-BETA-UMWANDLUNG DES MESSINGS." *Zeitschrift Fur Metallkunde* 47.6 (1956): 427-433.
- [8] 한국. 과학기술처. "A Study on the Development of Shape Memory Alloys"
- [9] Otsuka, K., and C. M. Wayman. "Mechanism of shape memory effect and superelasticity." *Shape memory materials* (1998): 27-49.
- [10] T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, *Materials Trans., JIM*, 31 (1990) 956.
- [11] T. Saburi, T. Takagaki, S. Nenno and K. Koshimo, *Pros. MRS Int. Meet. Adv. Mater., shape Memory Materials, Tokyo* (1955)147.
- [12] Filip, Peter. "Titanium-nickel shape memory alloys in medical applications." *Titanium in Medicine*. Springer Berlin Heidelberg, 2001. 53-86.
- [13] http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure1.html
- [14] Miyazaki, Shuichi, and Kazuhiro Otsuka. "Development of shape memory alloys." *Isij International* 29.5 (1989): 353-377.
- [15] Nishiyama, Zenji. *Martensitic transformation*. Elsevier, 2012.
- [16] T. Todoroki, H. Tamura, *J. Jpn. Inst. Met.*, 50, 538-546 (1986).

- [17] Khachin VN, Gjunter VE, Sivokha VP, Savvinov AS. Proc of ICOMAT-79, Boston, 474-477 (1979).
- [18] Shugo, Y., F. Hasegawa, and T. Honma. "Effects of copper addition on the martensitic transformation of TiNi alloy." Bull. Res. Inst. Min. Dressing Metall. Tohoku Univ. 37.1 (1981): 79-88.
- [19] Nam, Tae Hyun, Toshio Saburi, and Ken'ichi Shimizu. "Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys." Materials Transactions, JIM 31.11 (1990): 959-967.
- [20] M. Nishida, T. Honma, Supplement to J. de Phys., 43, C4-75-78 (1982).
- [21] Nam, Tae-Hyun, et al. "The R phase transformation in Ti-49Ni (at.%) shape memory alloy ribbons fabricated by melt spinning." Journal of materials science letters 21.1 (2002): 11-13.
- [22] Otsuka, Kazuhiro, and Xiaobing Ren. "Recent developments in the research of shape memory alloys." Intermetallics 7.5 (1999): 511-528.
- [23] Van Humbeeck, Jan. "Adaptivity of shape memory alloys for use in adaptive materials." 3rd International Conference on Intelligent Materials. International Society for Optics and Photonics, 1996.
- [24] N. B. Morgan and C. M. Friend; J. Phys IV, 3 (1997) C5-615.
- [25] R. Stalmans and J. Van Humbeeck; "Shape Memory Alloys: Functional an Smart" , 1996.
- [26] Duerig, Thomas W., K. N. Melton, and D. Stöckel. Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [27] I. Otsuka, Kazuhiro, 1937- II. Wayman, Clarence Marvin, "Shape memory alloys"(Shape memory materials) 1930- TA 478.548 (1998) ISBN 0 521 44487 X hardback
- [28] R. Stalmans, L. Delaey and J. Van Humbeeck; J. Phys. IV, (1997) C5-47.
- [29] Miyazaki, S., and K. Otsuka. "Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys." Metallurgical Transactions A 17.1 (1986): 53-63.
- [30] Mahmud, Abdus Samad, et al. "Effect of annealing on deformation-induced martensite stabilisation of NiTi." Intermetallics 16.2 (2008): 209-214.

- [31] Nespoli, Adelaide, Elena Villa, and Stefano Besseghini. "Thermo-mechanical properties of snake-like NiTi wires and their use in miniature devices." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 109.1 (2011): 39-47.
- [32] Khaleghi, Fatemeh, et al. "Effect of short-time annealing treatment on the superelastic behavior of cold drawn Ni-rich NiTi shape memory wires." *Journal of Alloys and Compounds* 554 (2013): 32-38.
- [33] Srivastava, Arvind K., et al. "Effect of annealing on cold-rolled Ni-Ti alloys." *Materials Science and Engineering: A* 481 (2008): 594-597.
- [34] 조수연, 김종찬, 이상기, 김형길 "Cold Rolling Engineering" (2014) p. 14-83, ISBN 978-89-7074-961-7 93550
- [35] Zorko, Lidija, and Rebeka Rudolf. "Metallographic sample preparation of orthodontic Ni-Ti wire." *Metalurgija* 15.4 (2009): 267-274.
- [36] Li, Y., et al. "Evolution of microstructure and property of NiTi alloy induced by cold rolling." *Journal of Alloys and Compounds* 653 (2015): 156-161.
- [37] C. M. Hwang, M. Michile, M. B. Salamon and C. M. Wayman, *Philos. Mag. A* 47 (1983) 31.
- [38] C. K. Otsuka and K. Shimizu *Scr. Metall.* 4 (1970) 467.
- [39] Oliveira, Carlos Augusto do Nascimento, et al. "Thermomechanical Analysis on Ti-Ni Shape Memory Helical Springs Under Cyclic Tensile Loads." *Materials Research* 18 (2015): 17-24.
- [40] Pattabi, Manjunatha, and M. S. Murari. "Effect of cold rolling on phase transformation temperatures of NiTi shape memory alloy." *Journal of Materials Engineering and Performance* 24.2 (2015): 556-564.
- [41] Lucas, Fernanda Lídia Carvalho, et al. "ECAE processed NiTi shape memory alloy." *Materials Research* 17 (2014): 186-190.
- [42] Murasawa, Go, et al. "Macroscopic stress - strain curve, local strain band behavior and the texture of NiTi thin sheets." *Smart Materials and Structures* 18.5 (2009): 055003.
- [43] Z. Nishiyama, *ibid* 269.

감사의 글

먼저, 부모님께 감사의 말씀을 드리며 많이 부족한 저를 이끌어주신 장우양 교수님께 감사드립니다. 학부 때부터 석사과정 동안 많은 관심과 가르침을 주신 김희수 교수님, 김정석 교수님, 장희진 교수님, 최병상 교수님, 천인범 교수님께 감사드립니다.

옆에서 많이 신경 쓰고 도와준 두 얼굴의 마음씨 좋은 신욱이와 항상 화나있지만 은근히 착한 촌테레 경섭, 여자 좋아하고 술 잘 마시는 사랑하는 우리성호, 요리를 정말 잘하고 영어를 싫어하는 세심한 엘리트 용유, 학교에서 밤을 지새울 때나 밖에서나 언제나 빠지지 않고 나와 함께해준 이쁜 옷 잘 사 입는 애기학민, 가장 많은 소중한 추억을 가지고 있는 목소리가 매력적이고 방구 잘 뛰는 착하지만 골탕 잘 먹이는 진우, 실험실 갈 때마다 잘 챙겨준 잘생긴 건재, 잘 웃고 은근히 잘 놀리는 비율 좋은 상규, 학교에서 6시 이후에는 볼 수 없었던 꿀 냄새나지만 고생 많았던 망고중현, 일본애니메이션을 좋아 하고 광주시내 모든 맛 집을 알고 있는 착한 패스트푸드의 전설 규혁, 공부도 잘하고 놀기도 잘하고 인기도 많고 항상 아메리카노 챙겨준 완벽한 태준, 석사 생활동안 한 실험실에서 고생한 용후, 한 살 형이라고는 믿겨지지 않은 비주얼을 가진 은근히 잘 챙겨주고 도와주는 홍섭이형, 이제 정말 아저씨가 다된 원식이형 모든 선·후배님들께 감사드립니다. 중국어 잘하는 재범이, 목소리가 매력적이고 검은머리를 싫어하는 상준이 실험실 생활하면서 많은 것을 느끼고 배울 수 있길 바랍니다.