

2007년 2월
박사학위논문

*Ni-Ti*계 합금 선재의 변태특성 및 의탄성
거동에 미치는 열기계적 싸이클의 영향

*Effect of Thermomechanical Cycling on Transformation
Characteristics and Pseudoelasticity in Ni-Ti SMA Wires*

조선대학교 대학원

금속공학과

박 윤 규

*Ni-Ti*계 합금 선재의 변태특성 및 의탄성
거동에 미치는 열기계적 싸이클의 영향

*Effect of Thermomechanical Cycling on Transformation
Characteristics and Pseudoelasticity in Ni-Ti SMA Wires*

2007년 2월 일

조선대학교 대학원

금속공학과

박 윤 규

*Ni-Ti*계 합금 선재의 변태특성 및 의탄성
거동에 미치는 열기계적 싸이클의 영향

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 박사학위신청 논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

금속공학과

박 윤 규

교체

목 차

<i>List of Tables</i>	I
<i>List of Figures</i>	I
<i>Abstract</i>	V
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2. 1. Ni-Ti계 합금	3
2. 1. 1. 근접 등원자 Ni-Ti계 합금의 부분 상태도	3
2. 1. 2. Ni-Ti계 합금에서 B2상의 분해	4
2. 1. 3. Ni-Ti계 합금의 마르텐사이트변태	7
2. 2. 형상기억 액츄에이터	12
2. 2. 1. 형상 기억 합금 액츄에이터의 특징	12
2. 2. 2. 형상기억합금 스프링의 설계	16
2. 2. 3. 형상기억합금 액츄에이터의 응용	18
제 3 장 실험 방법	21
3. 1. NI-Ti계 형상기억합금 선재	21
3. 2. 열처리	21
3. 3. 변태온도 측정	21
3. 4. 미세조직 관찰	22
3. 5. 열싸이클링 시험	22

3. 6. 초탄성 시험	23
제 4 장 실험결과 및 고찰	26
4. 1. 어닐링 조건에 따른 변태특성 변화	26
4. 1. 1. 어닐링 온도에 따른 변태특성	26
4. 1. 2. 어닐링 시간에 따른 변태특성	36
4. 1. 3. 어닐링 조건에 따른 미세조직	44
4. 2. 어닐링 조건에 따른 초탄성 거동	48
4. 3. 열싸이클링에 따른 변태 특성 및 초탄성 거동	58
4. 3. 1. 열싸이클링에 따른 변태거동	58
4. 3. 2. 열싸이클링에 따른 초탄성 거동	68
제 5 장 결 론	78
참 고 문 헌	80
부 록	82

List of Tables

<i>Table 2. 1.</i> Applicative productions of Ni-Ti SMA	6
<i>Table 3. 1.</i> Chemical composition of Ti-Ni binary alloy wire(at.%)	6

List of Figures

Fig. 2. 1. Equilibrium phase diagram for Ti-Ni alloys in the vicinity of TiNi	3
Fig. 2. 2. Time-temperature-transformation curve of a Ti-52at% Ni alloy	5
Fig. 2. 3. Electron micrograph of Ti_3Ni_4 precipitates.	6
Fig. 2. 4. Lattice distortion of the parent due to Ti_3Ni_4 precipitate.	9
Fig. 2. 5. Electrical resistivity versus temperature curve (a) and DSC curve (b) of a thermo-mechanically treated 49.8Ti-50.2Ni(at%)alloy	10
Fig. 2. 6. Electron micrographs showing R-phase nucleation form single dislocations	11
Fig. 2. 7. Comparison of the characteristics of thermal actuators. (a) Temperature vs deflection curves of a thermostat alloy and a shape memory alloy. (b) Temperature vs force/weight ratio curves of a wax actuator and a shape memory actuator.	14
Fig. 2. 8. Force output vs weight comparison between SMA actuators, wax actuators, thermostat metals and magnetic solenoids	15
Fig. 3. 1. Photograph of thermal cycling machine	24
Fig. 3. 2. Photograph of compression tester with hot and cold bath	25
Fig. 4. 1. DSC themograms of forward transformation with annealing	

temperature; (a) As-received, (b) 300°C×30min, (c) 350°C×30min, (d) 400°C×30min, (e) 450°C×30min, (f) 500°C×30min and (g) 600°C×30min	27
Fig. 4. 2. DSC thermograms of reverse transformation with annealing temperature; (a) As-received, (b) 300°C×30min, (c) 350°C×30min, (d) 400°C× 30min, (e) 450°C×30min, (f) 500°C×30min and (g) 600°C×30min	29
Fig. 4. 3. Graph of annealing temperature on relation of R_s and M_f temperature	31
Fig. 4. 4. Graph of annealing temperature on relation of R_s and M_s temperature	32
Fig. 4. 5. Graph of annealing temperature on relation of R_s and R_f temperature	34
Fig. 4. 6. Graph of annealing temperature on relation of A_s and A_f temperature	35
Fig. 4. 7. DSC thermogram of the forward transformation of load aged at (a) 500°Cx5min, (b) 500°Cx10min, (c) 500°Cx20min, (d) 500°Cx 40min, (e) 500°Cx80min	38
Fig. 4. 8. DSC thermogram of the reverse transformation of load aged at (a) 500°Cx5min, (b) 500°Cx10min, (c) 500°Cx20min, (d) 500°Cx 40min, (e) 500°Cx80min	39
Fig. 4. 9. Graph of R_s and M_s temperatures and time	41
Fig. 4. 10. Graph of R_s and M_s on relation of heat flow and time	42
Fig. 4. 11. R_s and A_f temperatures with time	43
Fig. 4. 12. Optiacl micrographs of Ni-Ti wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C, (f) 500°C and (g) 600°C	45
Fig. 4. 13. Optiacl micrographs of Ni-Ti wire with annealing time; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20min, (d) 40min and (e) 80min	46
Fig. 4. 14. Transmission electron micrographs of Ni-Ti wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 400°C, (c) 500°C and (d) 600°C	47
Fig. 4. 15. Force-Displacement curves of as-received wire with deformation temperature($R_s = 21.88^\circ\text{C}$, $R_f = -5.81^\circ\text{C}$, $M_s = -76.29^\circ\text{C}$, $A_f = 14.84^\circ\text{C}$); (a) $R_s +30^\circ\text{C}$, (b) $R_s +10^\circ\text{C}$ (c) $R_f -10^\circ\text{C}$, and (d) R_f to $M_s +10^\circ\text{C}$	49

Fig. 4. 16. Force-Displacement curves of wires annealed at 400°Cx30min($R_s = 38.80^\circ\text{C}$, $R_f = 28.38^\circ\text{C}$, $M_s = -33.98^\circ\text{C}$, $A_f = 44.79^\circ\text{C}$); (a) $R_s +30^\circ\text{C}$, (b) $R_s +10^\circ\text{C}$, (c) $R_f -10^\circ\text{C}$ and (d) R_f to $M_s +10^\circ\text{C}$	50
Fig. 4. 17. Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C x 30min($R_s = 9.38^\circ\text{C}$, $R_f = 3.08^\circ\text{C}$, $M_s = -36.95^\circ\text{C}$, $A_f = 18.07^\circ\text{C}$); (a) $R_s +30^\circ\text{C}$, (b) $R_s +10^\circ\text{C}$, (c) $R_f -10^\circ\text{C}$ and (d) R_f to $M_s +10^\circ\text{C}$	51
Fig. 4. 18. Force-Displacement curves of wires annealed at 600°C x 30min($M_s = -22.17^\circ\text{C}$, $A_f = 9.35^\circ\text{C}$); (a) $M_s 35^\circ\text{C}$ and (b) $M_s 5^\circ\text{C}$	52
Fig. 4. 19. Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures(Test temperature; $R_s+30^\circ\text{C}$)	54
Fig. 4. 20. Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures(Test temperature; $R_s+10^\circ\text{C}$)	55
Fig. 4. 21. Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures(Test temperature; $R_f-10^\circ\text{C}$)	56
Fig. 4. 22. Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures(Test temperature; R_f to $M_s+10^\circ\text{C}$)	57
Fig. 4. 23. DSC thermograms of forward transformation of annealed wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received	60
Fig. 4. 24. DSC thermograms of reverse transformation of as-received wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received	61
Fig. 4. 25. DSC thermograms of forward transformation of annealed at 400°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received	62
Fig. 4. 26. DSC thermograms of reverse transformation of annealed at 400°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received	63
Fig. 4. 27. DSC thermograms of forward transformation of annealed at 500°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received	64

Fig. 4. 28. DSC thermograms of reverse transformation of annealed at 500°C wire with the number of cycling; (a) 10 ⁴ , (b) 10 ³ , (c) 10 ² and (d) as-received	65
Fig. 4. 29. DSC thermograms of forward transformation of annealed at 600°C wire with the number of cycling; (a) 10 ⁴ , (b) 10 ³ , (c) 10 ² and (d) as-received	66
Fig. 4. 30. DSC thermograms of reverse transformation of annealed at 600°C wire with the number of cycling; (a) 10 ⁴ , (b) 10 ³ , (c) 10 ² and (d) as-received	67
Fig. 4. 31. Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles(Test temperature; Rs+30°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	70
Fig. 4. 32. Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles(Test temperature; Rs+10°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	71
Fig. 4. 33. Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles(Test temperature; Rs-10°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	72
Fig. 4. 34 Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles(Test temperature; Rf to Ms+10°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	73
Fig. 4. 35. Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles(Test temperature; Rs+30°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	74
Fig. 4. 36. Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles(Test temperature; Rs+10°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	75
Fig. 4. 37. Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles(Test temperature; Rs-10°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	76
Fig. 4. 38. Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles(Test temperature; Rf to Ms+10°C); (a) 0, (b) 10 ² , (c) 10 ³ and (d) 10 ⁴	77

Abstract

Effect of Thermomechanical Cycling on Transformation Characteristics and Pseudoelasticity in Ni-Ti SMA Wires

By Park Yoon-Kyu

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

Department of Metallurgical Engineering

Graduate School of Chosun University

The effects of annealing temperature and time on transformation characteristics and pseudoelasticity in Ni-Ti based wires have been investigated. The effect of thermal cycling on transformation temperature, heat flow and force-deformation characteristics has been also studied in Ni-Ti based wires annealed at different temperature and time. The obtained results are as follows:

Transformation temperature is risen with increasing annealing temperature up to 400 °C, while transformation temperature range becomes narrower due to the disappearance of internal defects by annealing. However, transformation temperature is increased with increasing annealing temperature above 450 °C because of the presence of precipitates.

With increasing annealing time at 500°C, at which both R phase and 19R' transformations occur concurrently, Rs temperature is stable but Ms temperature is risen. On the other hand, reverse transformation temperature is increased, while separated two peaks change into one peak.

When the annealed wire is deformed above Af temperature, force-deformation curve represents pseudoelastic behavior showing typical stress induced

martensitic transformation.

In the case of deformation temperature of $R_s+30^\circ\text{C}$, F_{\max} and F_{ela} show higher value than that below deformation temperature of $R_s+30^\circ\text{C}$. Deformation is also retained even after unloading by deformation below $R_s+30^\circ\text{C}$ *i.e.* $R_s+10^\circ\text{C}$, $R_f \sim 10^\circ\text{C}$ and $R_f \sim M_s+10^\circ\text{C}$.

R_s and R_f temperatures of as-received wire are 21.1°C and $\sim .56^\circ\text{C}$ but both temperature are fallen and heat flow is decreased with increasing the number of thermal cycling. After as-received wire is cycled thermally, critical stress is almost constant but elastic stress is decreased. Deformation is retained by unloading after deformation at $R_f \sim M_s + 10^\circ\text{C}$ but it is decreased with thermal cycling due to training effect.

제 1 장 서 론

1970년대 이후 형상기억효과 및 이와 관련된 현상들이 공업적으로 응용되기 시작하면서 현상학적 또는 응용에 대한 많은 관심이 집중되고 있다. 형상기억합금에 대한 연구는 기능성 신소재로서 80년대 중반까지 절정을 이루었으나 설계 또는 공학적인 측면에서 회복응력, 회복스트레인, 변태 히스테리시스 및 사용온도 등과 같은 기존재료에서 요구되지 않았던 새로운 개념들이 합금설계에 제기되면서 응용에 많은 제한을 받았으나 기존 합금의 특성개선과 새로운 합금계의 개발 등에 대한 연구결과에 힘입어 90년대에 들어서는 많은 연구결과들이 보고되고 있다¹⁻³³⁾.

현재 실용화되고 있는 형상기억합금은 Cu계^{5,19,20,24)}, Ni-Ti계^{1-4,6-18,25,30)} 및 Fe-Mn-Si계^{7,10,11)} 등이 있으며 이러한 형상기억합금은 온도센서, 액추에이터, 열엔진, 로봇팔, 생체재료, 파이프체결단자, 안경프레임 및 브레지어 등과 같이 전기, 전자, 운수, 의료 및 생활용품 등에 이르기까지 광범위하게 산업전반에 이용되고 있다.

특히 최근에는 형상기억합금의 ASET(Active Strain Tuning), ASC(Active Shape Control), 및 AMM(Active Modal Modification) 등과 같은 형상기억합금의 독특한 성질을 이용하여 생체모방형 미소기계, 수송기계의 진동감쇠 및 동력원, 마이크로 액추에이터 소자 등 지능재료(Smart Materials)로서의 응용에 대한 연구가 진행되고 있다.

이러한 형상기억합금 중에 Ni-Ti계 형상기억합금은 소재가 비싸며 용해 및 가공이 매우 어렵고 형상회복온도가 낮은 단점이 있으나 형상기억능 및 내식성이 우수한 장점이 있기 때문에 전기전자 부품 및 의료용으로 가장 널리 이용되고 있는 합금이다.

Ni-Ti계 형상기억합금은 1963년 Buehler에 의해 처음 발견된 이래 마르텐사이트 변태에 따르는 여러 물성의 변화, 기지조직 및 마르텐사이트상의 결정구조, 상분리 거동 등의 재료과학적 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 Ni-Ti계 형상기억합금은 형상기억특성뿐만 아니라 강도, 연성, 내식성, 내마멸성, 내피로성, 생체 접

합성, 성형성 및 가공성도 우수하며²¹⁾ 진동과 충격을 효율적으로 흡수하는 방진효과를 가지고 있다.

또한 Ni-Ti 합금의 내마멸성과 내식성은 현재 상용되고 있는 티타늄합금이나 스테인리스 등에 비해 훨씬 우수하며, 내식성이 우수하기 때문에 부식 환경에서의 슬라이딩 부품으로서도 적합하여 생체용 재료로도 널리 이용되고 있다.

그러나 Ti-Ni계 형상기억합금의 형상기억효과는 합금조성, 제 3원소 첨가에 따라서 크게 변하고 열처리온도에도 민감한 특성을 가지고 있다. Ti-Ni합금을 냉간가공한 후 열처리하면 열처리온도 및 시간에 따라 마르텐사이트 변태거동, 변태온도, 형상회복률 및 변태이력 등의 중요한 형상기억특성이 크게 변화한다^{12,15,21)}.

또한 Ni-Ti계 합금은 주로 선재 및 스트립 형태로 공급되기 때문에 적절한 열처리에 의해 최적의 특성(변태온도, 의탄성 응력 및 스트레인 등)이 발현될 수 있도록 후처리가 필요하며 반복사용시의 성능열화에 따른 변태온도, 의탄성 응력 및 스트레인의 변화를 예측하여 Ni-Ti계 합금 선재 및 스트립의 신뢰성을 확보하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 선재 및 스트립 형태로 가공된 Ni-Ti계 합금을 아닐링처리한 후 변태특성과 및 압축변형거동을 조사하였다. 또한 여러 온도에서 아닐링처리된 Ni-Ti계 합금 판재 및 스트립을 열싸이클링하여 변태온도의 변화 및 변형거동 등을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2. 1 Ni-Ti계 합금

2. 1. 1 근접 등원자 Ni-Ti계 합금의 부분 상태도

Ni-Ti계 합금에서 모상인 B2상의 영역은 650°C 이하에서는 매우 협소하다고 알려져 있다. **Fig. 2. 1**은 NiTi 근방의 Bastin 등이 제시한 등원자 조성으로서 Ni-Ti계 합금의 상태도를 나타낸다. 이러한 상태도에서 비록 650°C 이하에서의 B2 상 영역이 특별히 나타나 있지는 않지만 B2 영역은 Ni 함량이 50~50.5at% 범위라는 것이 일반적으로 받아들여지고 있다.

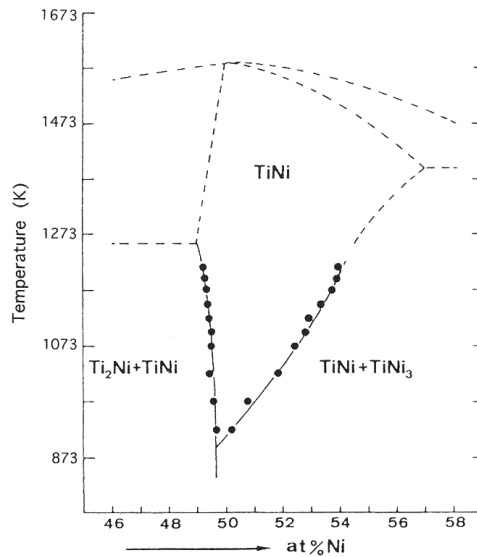
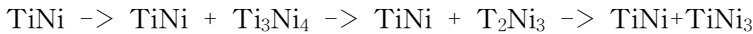


Fig. 2. 1 Equilibrium phase diagram for Ti-Ni alloys in the vicinity of TiNi⁽⁶⁾.

2. 1. 2 Ni-Ti계 합금에서 B2 상의 분해

Ni 함량이 50.5at%를 넘는 Ni-Ti 계 합금은 고온에서 천천히 냉각하면 다른 상으로 분해되거나 또는 고온으로부터의 급냉 후 700 °C도 이하에서 시효처리하면 상분해한다. 예를 들어 Ni 함량이 52at%인 경우 1000 °C에서 급냉한 후에 다양한 온도에서 시효처리할 때 **Table 2.1**의 시간-온도-변태곡선에서 나타난 방법¹²⁾으로 분해한다. **Table 2.1**에서 알 수 있듯이 상분해는 다음과 같이 서로 다른 세 가지 온도 범위를 갖는다¹²⁾.

(a) 680 °C 이하에서의 시효



(b) 650°C에서 750 사이에서의 시효



(c) 750°C에서 800°C 사이에서의 시효



어느 온도범위에서도, 상분해의 최종 생성물은 TiNi_3 와 TiNi 의 혼합물이다. Ti_3Ni_4 와 Ti_2Ni_3 상은 준(準)안정 상태이다. (a)의 온도범위에서는 세 가지 상, Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 및 TiNi_3 이 연속적으로 나타난다. 이러한 상분해 순서는 생성물에서의 증가된 Ni 함량 순서이다. (b)의 온도범위에서는 TiNi_3 가 나타나기 전에 Ti_3Ni_4 상만 나타나며 (c)의 온도범위에서는 TiNi_3 가 최초 TiNi 에서 직접 형성된다.

Ti_3Ni_4 상은 저온에서의 시효과정에서 초기 단계에 기지와 합쳐져서 미세한 판상으로 형성되고 TiNi 합금의 특성에 영향을 준다. Ti_3Ni_4 상은 사방육면체 구조를 갖는다. 포석반응($\text{TiNi} + \text{TiNi}_3 \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}_3$)에 의해 생성되는 Ti_2Ni_3 상은 현재 최종 산출물인 TiNi_3 형성 전의 중간상으로 형성되는 것으로 보고되고 있다.

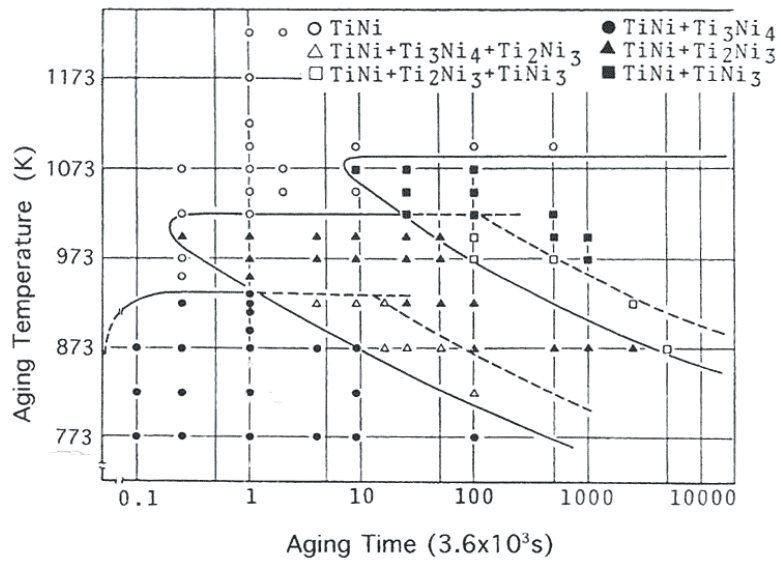


Fig. 2. 2. Time-temperature-transformation curve of a Ti-52at% Ni alloy¹²⁾.

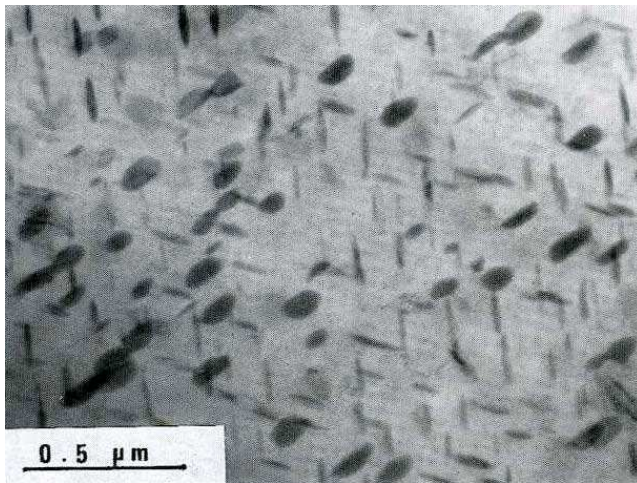


Fig. 2. 3. Electron micrograph of Ti_3Ni_4 precipitates¹³⁾.

2.1.3. Ni-Ti계 합금의 마르텐사이트변태

충분히 어닐링된 근접 등원자조성에서 B2 모상은 단사정 B19 상으로 바로 변태하는 반면에 열사이클링 또는 열기계적 사이클링 처리된 근접 등원자 조성의 Ni-Ti합금은 두가지 단계로 상변태한다.

즉 B2 모상에서 R상으로, 그 후 B19상으로 변태한다. 변태온도를 나타내는 전기저항-온도곡선은 열사이클링후 전기저항이 증가하거나 B19 상 회절패턴이 나타나기 이전에 상응하는 격자의 1/3위치에서 추가적으로 나타나는 X-선 회절패턴은 이전 마르텐사이트(Premartensite)현상으로 이해되었으나 현재는 일반적으로 B2 → R 변형에 기인한다고 이해되고 있다^{14,15}).

B2→R상 변태 역시 마르텐사이트이다. 또한 적당한 온도에서 시효 처리한 Ni과잉 Ni-Ti 합금, 3원계 Ni-Ti-Fe 및 Ni-Ti-Al계 합금에서는 두 단계의 변태가 일어난다. Fig. 2. 5는 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 50.2at%Ni-49.8at%Ti합금의 변태과정을 보여주고 있다. 시편이 절대온도 100 °C에서 냉각될 때, 전기저항은 전기저항-온도 곡선상의 R에서 증가하기 시작한다(Fig. 2. 5(a)). 이 온도는 시차주사열량곡선의 첫 번째 피크의 시작온도와 일치한다. 전기저항이 갑자기 증가하는 시작점은 증가하고 시차주사열량곡선의 피크 시작점은 2K와 일치한다. 이러한 일치는 전기저항의 증가와 시차주사열량곡선에서 첫 번째 변태로 나타나는 R상 변태에 기인하며 R은 R상 변태 시작온도라는 것을 의미한다. 시차주사열량곡선의 두 번째 피크는 R 상에서 B19 상으로의 변태에 기인한다. 전기저항이 감소하기 시작하는 온도는 시차주사열량곡선의 두 번째 피크의 시작 온도와 일치한다. 이것은 Ms 온도이다. 즉 R→B19로의 변태가 시작되는 온도이다.

B2→R상으로 변태는 핵형성과 성장에 의해 일어난다. Fig. 2. 6은 48at%Ni-Ti59at%-2at%Al 합금의 R상의 핵형성과 성장 과정을 보여준다. 냉각과정에서 R상의 얇은 판은 변위 1과 2로부터 핵 형성되며 성장하고 합쳐진다.

좀 더 냉각하면, R상의 많은 다른 판들이 동일하게 형성되고 결국은 R상으로 완전

히 변태한다. 열을 가하면 R상은 축소되고 사라진다. 냉각과 가열을 반복하면 R상의 형성과 소멸은 동일한 방법으로 반복한다.

과거에는 전기저항이 증가하기 시작하는 온도를 불충분상으로의 두 번째 변태가 시작하는 온도로 해석하였으나 현재는 불충분상은 존재하지 않으며 전기저항의 증가는 R상 변태에 기인하는 것으로 이해되고 있다.

B19' 마르텐사이트는 단사정 구조를 가지고 있으며 공간군 P21/m에 속한다. Ti-49.2at% Ni합금에 있어서의 격자상수는(a, b, c 및 β)는 $a=0.2898\text{nm}$, $b=0.4108\text{nm}$, $c=0.4646\text{nm}$, 그리고 $\beta=97.78$ 이며 합금의 조성과는 무관하다. 결정구조는 Cu계 합금에서의 마르텐사이트의 2H 형태의 적층구조와는 다르다. B19'의 단위 셀은 모상의 [223]방향으로 약 10% 정도 길어지며 이것은 이 방향으로의 최대 회복가능 스트레인을 의미한다.

R상은 편의상 육방형 격자에서 표시된 삼방정계 구조이다. 격자상수는 $aR=0.738\text{nm}$ 이며, $cR=0.532\text{nm}$ 이다. 비록 R상의 삼방계 구조가 한때 공간군 P31m에 속한다고 보고 된 적이 있지만 Hara는 최근에 공간군 P3에 속한다고 보고하고 있다. R상은 모상의 [111] 방향을 따라 0.94% 길어지며 B19' 마르텐사이트보다 작다.

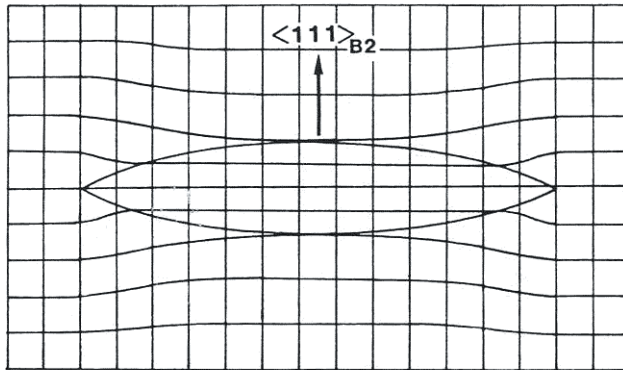


Fig. 2. 4. Lattice distortion of the parent due to Ti_3Ni_4 precipitate¹⁴⁾.

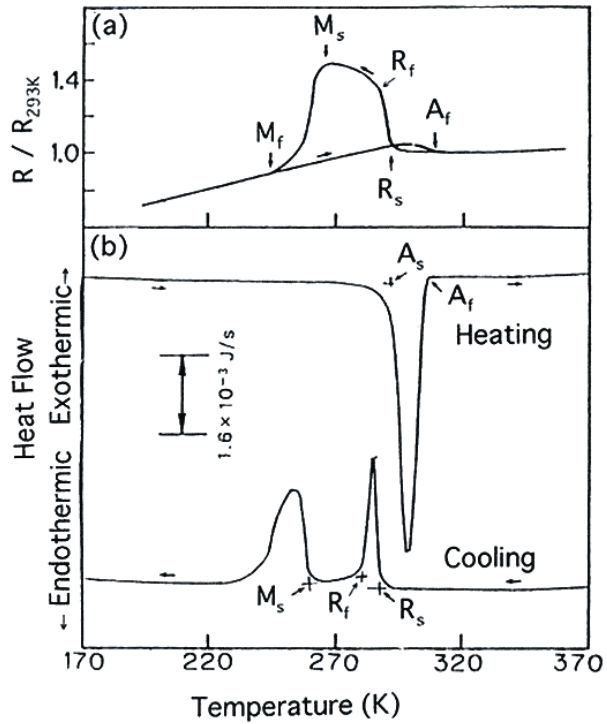


Fig. 2. 5 Electrical resistivity versus temperature curve (a) and DSC curve (b) of a thermomechanically treated 49.8Ti-50.2Ni(at%) alloy¹⁵.

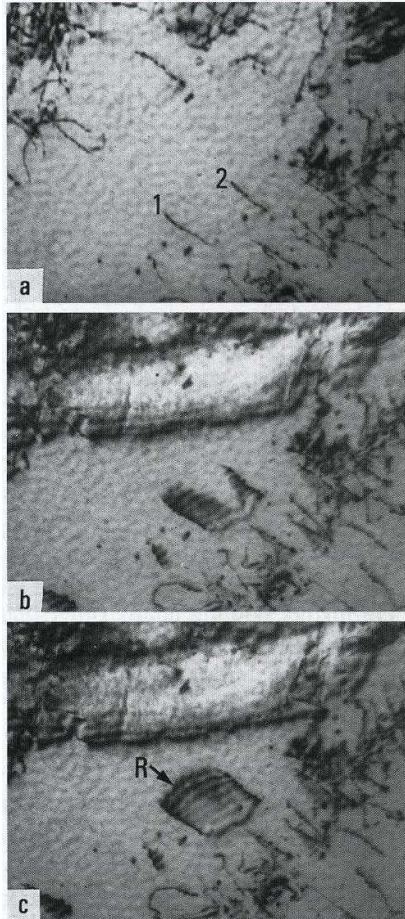


Fig. 2. 6 Electron micrographs showing R-phase nucleation from single dislocations(Ti-48Ni-2Al(at%) alloy)¹⁶⁾.

2..2. 형상기억 액츄에이터¹⁷⁾

2.2.1 형상기억 합금 액츄에이터의 특징

SMA 액츄에이터의 설계와 응용측면을 고려할 때 이러한 장치와 통상적인 금속 자동온도조절기 또는 밀납 액츄에이터 간의 차이점을 이해하는 것이 중요하다. 금속 자동온도조절기는 서로 다른 열 팽창계수를 가진 두 개 이상의 금속을 결합시켜서 만든 샌드위치 모양의 얇은 판으로 만들어진다. 그러한 구성 요소들이 가열되거나 냉각될 때, 금속 구성 요소는 피복면에 수직으로 굽어진다. 단순한 캔틸레버 또는 나선 형태인 자동 온도조절 구성 요소의 편향은 온도 변화에 따라 1차원적으로 변화한다. 편향의 크기는 작으며 생성되는 힘은 적당하다. 편향 정도의 증가는 벨벳 세척기 또는 나사못과 같은 대체 기하학적 배열로 달성될 수 있다. 하지만 이러한 액츄에이터는 좀 더 큰 동작을 필요로 하는 경우에는 적당하지 않다.

밀납 액츄에이터는 좀 더 큰 팽창 계수를 사용하거나 큰 팽창-수축을 수반하는 액체-고체 상태 변화를 가져올 수 있는 밀납을 사용한다. 밀납 열 액츄에이터가 주로 사용되는 곳은 자동차의 냉각 시스템과 가정용 온수 가열 시스템이다. 단절 현상은 밀납을 다른 용점과 혼합하여 해결할 수 있기는 하지만, 밀납 액츄에이터의 편향은 상태 변화 온도에서 단절될 수 있다. 밀납은 밀폐된 상자 안에서 캡슐에 싸여 있고 밀납 반응속도가 느리기 때문에, 이러한 액츄에이터에 있어서 열 반응 시간은 상대적으로 느리다. 이러한 한계 때문에 밀납 액츄에이터는 반응 속도가 느린 곳에서 사용된다.

SMA 액츄에이터 내의 작동 힘은 형상기억효과를 나타 내는 합금에서 고상변태에 기인한다. SMA 액츄에이터는 밀납 액츄에이터에서 사용되는 슬라이딩 봉합이나 액체 캡슐화가 필요하지 않으므로 설계와 작동이 상당히 간단하다. 더욱이 SMA 액츄에이터가 팽창, 압축 또는 뒤틀림에서 작동되고 1차원 또는 회전동작을 만들어내고 그리고 정교한 3차원 동작을 만들어 낼 수 있는 반면에, 밀납 액츄에이

터들은 근본적으로 1차원적인 작동 장치이다. 간단한 줄 또는 막대기로 요구되는 동작보다 더 큰 동작을 얻을 수 있는 곳에서 나선형 코일의 사용은 큰 힘을 발휘할 수 있는 큰 동작을 하는 액츄에이터를 만들어 낼 수 있다. SMA 액츄에이터의 동작은 액츄에이터 내에서 상변태에 기인하기 때문에 이동 변화하는 인터페이스 없이는 장치가 고안될 수 없다.

Fig.2.7의 (a)와 (b)는 밀납 액츄에이터, 자동온도조절 액츄에이터, SMA 액츄에이터의 온도 편향 특징을 비교하여 나타낸다. 힘/무게비율로 비교했을 때, SMA 액츄에이터가 단연 우수하며, 이러한 우수성은 힘/크기 비율로 비교할 때도 마찬가지이다. SMA 액츄에이터의 힘과 움직임은 다른 두 장치보다 뛰어나고, 같은 힘으로 더 작은 액츄에이터를 만들 수 있다는 것 외에 SMA 액츄에이터의 반응속도는 상당할 정도로 더 빠르다. SMA 액츄에이터의 특징을 열자동조절 액츄에이터, 밀납 액츄에이터 솔레노이드와 비교하여 **Fig.2.8**에 나타낸다. SMA 액츄에이터의 우수성은 특히 무게 1그램 미만이 부분에서 명백하다. 심지어 작은 전자 모터도 무게가 액면 이상인 SMA 액츄에이터의 동작을 가져올 수 없다. SMA 액츄에이터의 장점은 다음과 같다.

- (1) 큰 폭의 스프로크 길이/무게 비율
- (2) 단위 무게당 큰 힘 출력
- (3) 액츄에이터 동작 방향에서의 디자인(설계) 유연성
- (4) 특정 온도에서의 빠른 움직임
- (5) 다양한 환경하에서의 무반응
- (6) 청결이 필수인 곳에서 사용될 수 있도록 설계 가능
- (7) 조용한 작용

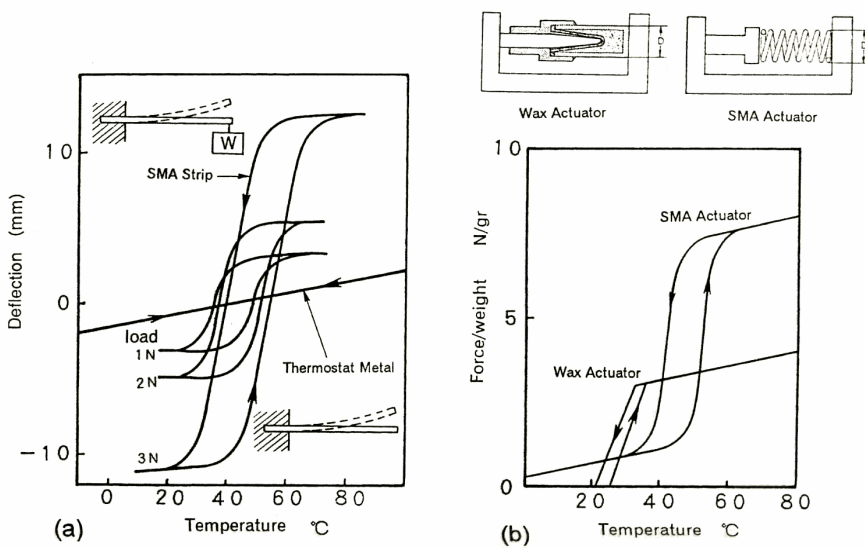


Fig.2.7. Comparison of the characteristics of thermal actuators. (a) Temperature vs deflection curves of a thermostat alloy and a shape memory alloy. (b) Temperature vs force/weight ratio curves of a wax actuator and a shape memory actuator¹⁷⁾.

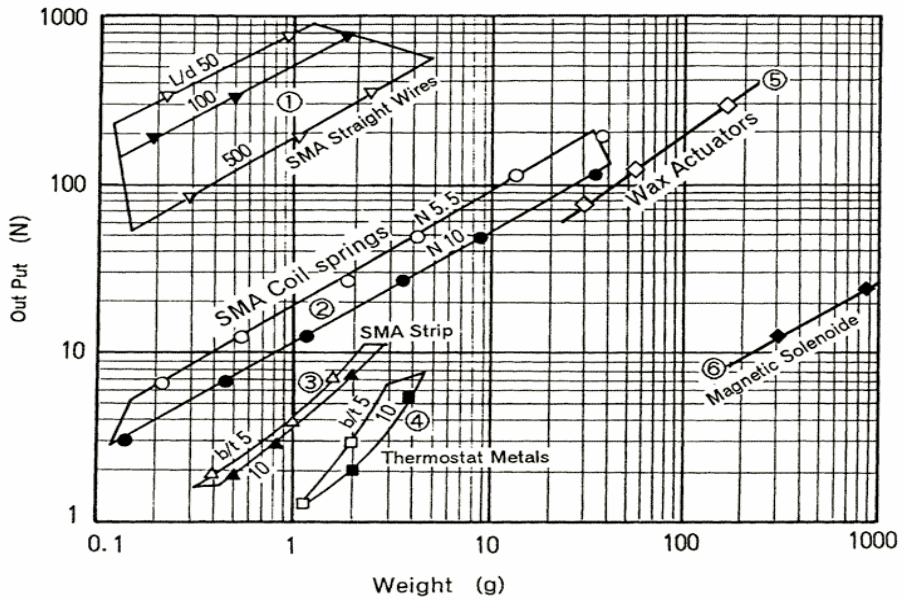


Fig. 2. 8. Force output vs weight comparison between SMA actuators, wax actuators, thermostat metals and magnetic solenoids: (1)Ti-Ni straight wires- L/d = wire length/diameter; (2)Ti-Ni helical coils- N = active coils; (3)Ti-Ni strips- b/t = strip width/thickness; (4) thermostat metals; (5)wax actuators; (6)magnetic solenoids¹⁷⁾.

2.2.2 형상기억합금 스프링의 설계

코일 스프링 형태가 큰 스트로크를 가능하게 하기 때문에 코일 스프링이 SMA 액츄에이터에서 가장 흔하게 사용되는 형상기억합금이다. 직선 와이어와 동일한 길이의 폐쇄된 길이의 코일의 형상 복구를 비교할 때, 30mm 길이와 1% 팽창 복구력을 가진 직선 와이어는 단지 0.3mm의 스트로크 길이를 가지는 반면에, 1mm 와이어로 30배 감은 직경 8mm 나선형 코일은 50mm의 스트로크 길이를 가진다. 비록 절단 모듈이 일정하지 않은 복잡성이 있기는 하지만 SMA 스프링 설계는 전통적인 스프링 설계 공식을 채택한다. 형상기억합금의 큰 특징은 합금이 상변태 온도보다 높게 또는 낮게 가열될 때 모듈에서 인상적인 변화가 있다는 것이다. Ti-Ni 형상기억합금에서 고온에서 저온으로의 변형 모듈에서의 변화는 대략 300%에 달한다. 형상기억합금 스프링을 설계하는 데 있어서는 온도 기능으로서의 편향의 변화는 반드시 계산되어야 하는 반면에 통상적인 스프링 설계에서는 하중과 편향간의 관계를 얻는 것이 요건일 뿐이다. 다음은 나선형 스프링 설계시에 사용되는 기호 및 기본적인 공식¹⁷⁾들이다.

D = 스프링 평균 직경,	d = 와이어 직경
n = 활동 코일 수	C = 스프링 지표
P = 스프링 하중	δ = 편향
τ = 변형 압력	γ = 변형 팽창
G = 변형 모듈	κ = 압력 정정 값

SMA 스프링을 설계하는 데 있어서 크기는 특정 장치에 사용가능한 공간뿐만 아니라 힘과 편향 특성에 따라 정해진다. 스프링 크기는 코일 직경, 와이어 직경 그리고 활동 코일 수이다. 편향이 활동 코일 수에 따라 정해지는 반면에 힘 출력은 코일 직경과 와이어 크기에 따라 정해진다. 특정 SMA의 특성인 세 개의 매개 변

수는 스프링 치수가 계산되어야 한다. 최대 변형 압력, 상승한 온도 국면에서의 변형 모듈, 그리고 저온 온도 국면에서의 변형 모듈. 상업적 Ni-Ti 합금에서 쓰이는 전형적인 매개변수 값은 $\tau = 120$ MPa, $G1 = 8,000$ MPa and $Gh = 23,000$ MPa이다. SI 단위들은 주어진 mm 길이를 제외하고는 이러한 등식이 사용된다. 스프링 지표는 자의적인 매개변수이고, 6이 스프링을 쉽게 감을 수 있는 값이기 때문에 대략적으로 6이 보통 사용된다. 정형적인 스프링 계산법은 예시된 절차에 따라 주어진다¹⁷⁾.

변위에 대한 식

$$\delta = \frac{8PD^3n}{Gd^4} \quad (2.1)$$

전단 변형량에 대한 식

$$\gamma = \frac{\delta d}{\pi n D^2} \quad (2.2)$$

전단 응력에 대한 식

$$\tau = \frac{8PD_k}{\pi d^3} \quad (2.3)$$

Whal의 식을 이용한 응력 보정계수 κ

$$\kappa = \frac{4C-1}{4C-4} + \frac{0.615}{C} \quad (2.4)$$

전단 계수 G 및 스프링계수 C 는 다음과 같다.

$$G = \tau/\gamma \quad (2.5)$$

$$C = D/d \quad (2.6)$$

2.2.3. 형상기억합금 액츄에이터의 응용

왁스 액츄에이터나 바이메탈을 이용한 액츄에이터 뿐 아니라 전자기 솔레노이드, 유공학 장치 또는 온도를 감지하고 반응하여 액츄에이터의 기능을 갖는 전기 모터와 같은 전형적인 액츄에이터에서도 SMA 액츄에이터와 같은 특별한 특징을 발견할 수 없다. SMA 액츄에이터는 훨씬 큰 힘과 스트로크를 가지고 있다.

SMA 액츄에이터는 온도를 감지하는 방법이나 가열 방식에 따라 2가지 형태로 구별되는데, 첫 번째 형태는 감지 온도와 적정온도에서 상변태가 일어나서 정확한 미과 변위를 갖는 것이 그것이고, 두 번째는 유체, 공기 또는 전기의 흐름에 의해 가열되어 작동하는 형태이다. 온도감지 방법이나 가열방식에 따라 액츄에이터의 응용 방법은 다음과 같다.

(1) 센서 및 액츄에이터로서의 SMA 액츄에이터 응용 분야

- 식수 여과기용 과열 방지 장치
- 전동차에 시뮬 가열 조정 장치
- 디젤엔진 라디에이터 팬의 전지 접점 스위치
- 에어컨디션의 공기 흐름 조절 장치

(2) 전기 가열 SMA 액츄에이터의 응용분야

- 다기능 전기 오븐의 공기 댐퍼
- 자동차 안개등의 개폐 장치

- 로봇 계의 다리
- 로봇 팔의 SMA 리본 액츄에이터
- (3) 마이크로 액츄에이터로서의 SMA 응용 분야
 - 모종이식용 정밀 매뉴플레이터
 - 소형 청정 그리퍼

형상기억합금을 실질적으로 응용하는데 있어서 그 주된 특성은 이방향 형상기억 효과 및 초탄성효과 그리고 저온인 마르텐사이트 상태에서는 항복응력이 낮고, 모상인 고온에서 응력이 큰 성질을 이용하여 일반 코일스프링과 결합한 일방향 형상기억효과를 이용한 제품들이 활발히 연구·개발되어 상품화가 이루어지고 있다.

형상기억효과를 이용한 응용제품을 *Table 2. 1*에 나타내었는데 이는 형상기억효과보다 뒤늦게 발견된 특성임에도 불구하고 그 응용범위가 매우 광범위함을 알 수 있다²¹⁾. 주로 Ni-Ti계 형상기억합금에서 나타나는 이러한 특성을 응용한 치열교정용 선재는 특성이 기존의 스테인레스강 등의 치열교정용 선재보다 우수하여 그 수요가 급속히 증가하고 있는 추세이다. 또한 변태온도가 낮고(150°C이하) 가격면에서 장애가 됨에도 Cu계 합금과 비교해 볼 때 우선되는 합금이며 의료용 기구에도 응용되고 있다.

지금까지 활발하게 연구가 진행 중인 분야²³⁾로는 생체재료로서 적합하고 양호한 특성을 얻기 위해 V, Al을 첨가시켜 Ni함량이 적은 β -Ti합금, 너무 취약하여 아직까지는 응용에 제한을 받고 있으나 역변태 온도가 300°C 이상인 B2형 Zr계 금속간 화합물(Intermetallic compound)과 같은 신합금 재료 및 안정되고 신뢰할 수 있는 높은 변태온도와 강도, 연성을 지닌 합금 등과 같은 재료들이 그 부류를 이루고 있다. 특히 높은 변태온도를 갖는 합금들의 개발이 절실히 요구되고 있으나 이는 마르텐사이트의 안정화, 모상과 마르텐사이트상의 화합물, 취성 및 가격 등과 같은 문제점으로 인해 현재까지는 개발의 돌파구를 찾지 못하고 있는 실정이다.

Table 2. 1. Applicative productions of Ni-Ti SMA

Productions	Applications	SME	Type
Pipe coupler	<ul style="list-style-type: none"> - Hydroulic systems connection of aircraft - Connection of the ocean bed pipe 	one-way	pipe
Dental arch wire & spring	<ul style="list-style-type: none"> - Orthodontic 	superelasticity	wire&spring
Brassiere wire	<ul style="list-style-type: none"> - Brassiere underwire 	superelasticity	wire
Eyeglass frame	<ul style="list-style-type: none"> - Temple, Lens holder 	superelasticity	wire & plate
Drier	<ul style="list-style-type: none"> - Drying damper adjustment 	one-way	spring
Airconditioner spring	<ul style="list-style-type: none"> - Damper adjustment 	one-way	spring
Coffee-maker	<ul style="list-style-type: none"> - Steamvalve of coffee pot - Coffee pot thermostats 	one-way	spring
Cable shielding termination ring	<ul style="list-style-type: none"> - Circle connector cable 	one-way	ring
Rod for rock drill	<ul style="list-style-type: none"> - Rod for rock crack 	one-way	rod

제 3 장 실험방법

3. 1. NI-Ti계 형상기억합금 선재

본 실험에 사용한 Ti-Ni계 형상기억합금 선재는 미국 미니튜브사 제품으로 ϕ 2.3 mm인 냉간 인발선재로서 합금의 화학조성은 Table 3. 1과 같다. 합금의 화학성분 분석에 의하면 Ni-Ti계 합금선재는 50.3at%Ni-49.9at%Ti 조성으로서 Ni 과잉 조성의 이원계 합금이었다.

Table 3. 1. Chemical composition of Ti-Ni binary alloy wire(at.%)

Ti	Ni
49.7	50.3

3. 2. 열처리

어닐링 온도 및 시간에 따른 변태특성, 미세조직 및 초탄성 거동을 조사하기 위하여 350℃ ~ 600℃ 온도구간에서 시간을 달리하여 열처리하였다. 열처리 중 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기의 관상로에서 열처리 하였으며 시편은 알루미늄 또는 구리 포일에 팩킹하였다. 소정의 온도에서 열처리가 끝난 시편은 0℃ 물에 수냉하였다. 열처리 후 표면을 관찰한 결과 산화물은 보이지 않았다.

3. 3. 변태온도 측정

어닐링 온도 및 시간에 따른 R상 및 마르텐사이트의 정변태 및 역변태 온도 그리고 heat flow를 측정하기 위하여 시차주사열량계(DSC: TA 2920)를 이용하여 가열·냉각에 따른 열분석 곡선을 구하였다. 시편은 20mg의 무게를 갖도록 일정하게 시편을 준비하여 $-80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열·냉각하여 가열·냉각에 따른 열분석 곡선을 얻었으며 이로부터 R_s , R_f , M_s , M_f , A_s 및 A_f 온도 등을 구하였다.

3. 4. 미세조직 관찰

어닐링 온도 및 시간에 따른 재결정, 결정립 크기 및 상의 변화를 조사하기 위하여 $3350^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 시간을 어닐링처리한 시편들의 미세조직을 광학현미경 및 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

미세조직 관찰을 위해 어닐링처리한 시편을 저속 다이아몬드 절단기에서 선재의 길이 방향에 대해 직각방향으로 절단한 다음 cold mounting하였다. 마운팅한 시편들은 $0.25\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트로 최종 연마한 후 $\text{H}_2\text{O}(10\text{ml}) + \text{HNO}_3(5\text{ml}) + \text{HF}(0.1\text{ml})$ 혼합액에 에칭한 후 소정의 배율에서 미세조직을 관찰하였다.

또한 투과전자현미경 관찰용 시편은 $50\ \mu\text{m}$ 까지 기계연마한 후 $\text{HClO}_4(1\text{pt.}) + \text{CH}_3\text{COOH}(3\text{pt.})$ 혼합용액을 이용하여 젯트 폴리서에서 천공한 후 가속전압 200 KV에서 미세조직을 관찰하였다.

3. 5. 열싸이클링 시험

여러 조건에서 어닐링처리한 시편들에 대하여 열싸이클링에 따른 변태 특성 및 초탄성 거동을 비교하기 위하여 Fig. 2.1과 같은 열싸이클링 장치를 이용하여 열싸이클링 시험을 하였다. 열싸이클링 시험기의 냉각조는 액체질소를 이용하여 - 19 6℃, 가열조는 끓는 물을 이용하여 100 ℃를 유지하도록 하였으며 냉각조 및 가열조에서의 유지시간은 약 5초로 하였다. 열싸이클링 횟수는 카운터를 이용하여 기록하였다.

3. 6. 초탄성 시험

어닐링 및 열싸이클링한 시편의 힘-변위 곡선을 구하기 위하여 500N의 로드셀 (Load Cell)이 부착된 만능인장시험기(UTM: Universal Transverse Mercator)에서 1mm/min의 속도로 압축실험을 실시하였다. 실험온도에 따른 압축하중-변위곡선의 변화를 조사하기 위하여 일정한 온도로 유지된 용기 내에서 어닐링 및 열싸이클링한 시편들의 압축하중-변위곡선을 구하였다.



Fig. 3. 1 Photograph of thermal cycling machine.



Fig. 3. 2 Photograph of compression tester with hot and cold bath.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 어닐링 조건에 따른 변태특성 변화

4.1.1 어닐링 온도에 따른 변태특성

Ni-Ti계 형상기억합금 또는 초탄성 합금을 온도 센서 및 액추에이터로 응용하기 위해서는 적절한 변태특성을 갖도록 합금을 설계하여 용해중 산화를 방지하고 미세 편석이 일어나지 않도록 진공 또는 불활성 분위기에서 용해를 하게 된다. 또한 용해된 합금 잉곳은 용도에 맞도록 열간 또는 냉간 상태에서 판재 또는 튜브의 형태로 가공하여 이 후 어닐링 처리를 통하여 형상회복특성 또는 변태온도 등을 적절히 조절하여 사용하게 된다.

Fig. 4.1은 용해 후 지름이 2.3mm로 냉간인발된 Ni-Ti합금 선재를 300~500°C 온도에서 각각 30분만 열처리한 시편들의 열분석실험 결과를 나타낸다. **Fig. 4.1(a)**에서 보면 As-received상태에서 Rs온도는 20.1°C, Rf 온도는 -4.7°C로 나타났으며 -80°C근방에서 마르텐사이트 변태가 일어났으나 heat flow는 1.1j/g 으로 그리 크지 않게 나타났다. 이러한 변태특성의 변화는 인발도중 도입된 내부의 미세조직 변화 및 가공 중 도입된 잔류응력에 의한 것으로 판단된다.

그러나 냉간 인발상태에서 이러한 변태특성을 갖는 시편을 어닐링처리하게 되면 변태특성 및 변태온도는 다르게 나타났다. 즉 어닐링 처리온도가 상승하면 400°C까지는 heat flow가 증가함과 동시에 상승하는 경향을 나타냈으나 400°C이하에서는 다시 감소하는 경향을 나타내며 변태특성 역시 변하게 된다.

즉 냉간 인발된 시편을 300, 350 및 400°C에서 열처리 하면 상온 근처에서 발열 피크가 관찰되며 -80°C 근처에서도 발열피크가 나타났으며 이러한 열처리 조건에서 heat flow는 증가하며 변태구간 역시 좁아짐을 알 수 있다.

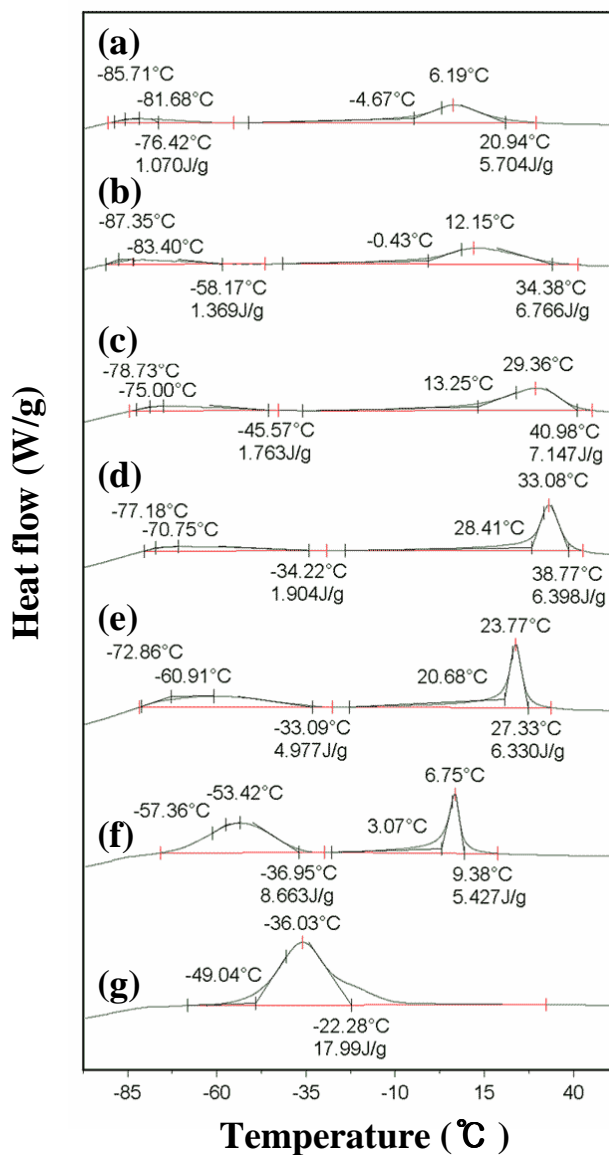


Fig. 4. 1. DSC thermograms of forward transformation with annealing temperature; (a) As-received, (b) 300°Cx30min, (c) 350°Cx30min, (d) 400°Cx 30min, (e) 450°Cx30min, (f) 500°Cx30min and (g) 600°Cx30min.

일반적으로 마르텐사이트 변태특성 및 변태온도의 변화는 합금조성, 결정립 크기, 내부결함 및 모상의 안정도 등에 따라서 다르게 나타난다. 냉간 인발된 상태에서는 가공중에 전위밀도가 증가하고 내부의 많은 격자결함들이 존재하기 때문에 격자변태에 의해 일어나는 모상→마르텐사이트 변태에는 더 많은 변태구동력이 필요하며 변태온도가 저하하고 변태구간이 길어지게 된다¹⁸⁾.

그러나 냉간 인발한 선재를 어닐링하면 회복 등의 과정에 의해서 격자결함의 일부가 소멸하고 가공중 도입된 내부응력이 소멸되는 과정에 의해 모상→마르텐사이트 변태가 더 쉽게 일어나게 된다. Fig. 4.1 (b)~(d)에서 어닐링 온도가 상승하면 변태온도가 상승하고 변태온도 구간이 좁아지는 이유는 300, 350 및 400°C의 어닐링에 의해 내부결함이 소멸되어 변태구동력의 저하에 따라 변태온도가 상승하게 된다.

어닐링온도가 450°C 이상으로 상승하면 변태온도구간도 감소하는 경향을 나타냄과 동시에 전반적으로 변태온도는 저하되었다. 즉 Fig. 4. 1(e)~(g)에서 보면 450°C×30min 열처리의 경우 상온근처에 뾰족한 형태의 발열피크가 관찰되었으며 이와 동시에 -40°C 이하에서도 발열피크가 관찰되며 이러한 피크는 열처리 온도가 500°C에서 더욱 분명하게 나타났다. 그러나 600°C 열처리에서는 하나의 발열피크만 나타났다.

Ni-Ti계 합금에서 마르텐사이트 변태는 합금계, 합금조성 또는 가공열처리 조건에 따라서 다르게 나타난다.

한편 Fig. 4. 2는 -80°C까지 냉각한 후 100°C까지 10°C/min으로 가열하였을 때의 역변태에 따른 역변태 특성을 나타낸다. As-received 상태에서 역변태 피크는 두 개로 분리되어 있으며 어닐링 처리하면 이러한 피크들은 고온측으로 이동하다가 다시 저하하는 경향을 나타내고 있으며 피크의 모양 역시 변화함을 알 수 있다.

As-received 상태인 Fig. 4.2의 (a)에서보면 마르텐사이트의 역변태는 -15.74°C에서 일어나기 시작하여 -2.21°C에서 피크의 정점을 나타내나 다시 피크면적을 감소하기 시작하여 새로운 역변태 피크가 나타나 약 30°C 부근에서 역변태가 종료 되었다. 이러한 변태곡선의 변화는 정변태에 개재된 마르텐사이트 변태와 관련이 있다.

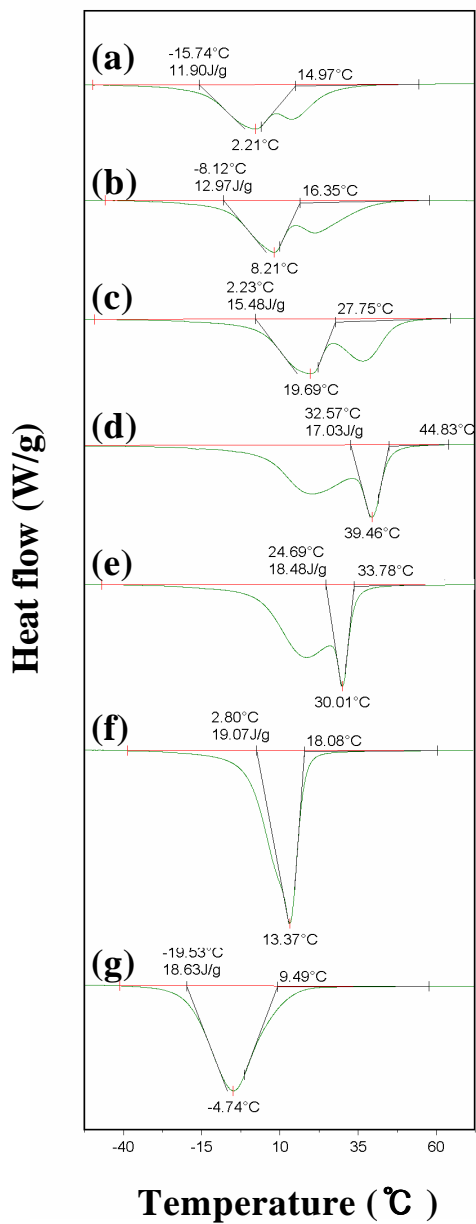


Fig. 4. 2 DSC thermograms of reverse transformation with annealing temperature; (a) As-received, (b) 300°Cx30min, (c) 350°Cx30min, (d) 400°Cx 30min, (e) 450°Cx30min, (f) 500°Cx30min and (g) 600°Cx30min.

즉 B2→R→M변태에서 역변태의 경우 마르텐사이트는 R상으로 역변태가 일어나고 R상은 다시 모상인 B2상으로 역변태가 일어나기 때문이다. 한편 어닐링 처리 온도에 따른 변태특성 및 변태온도의 변화를 보면 열처리 온도가 상승함에 따라 M→R상 변태 또는 R상→B2상으로 변태온도는 상승하였으며 R상 또는 B2상 변태의 heat flow역시 증가하거나 감소하였다.

이러한 변태특성 및 변태온도의 변화를 어닐링처리 온도에 따라 비교하면 300℃×30min어닐링 처리의 경우 역변태 온도는 -8.1℃였으나 어닐링 처리 온도가 상승하여 350℃ 및 400℃가 되면 역변태 온도는 각각2℃이상으로 상승하였다.

또한 M상→R상 변태의 heat flow 역시 12.9J/g, 15.5J/g 및 17.3J/g 으로 증가하였다. 그러나 열처리 온도가 450℃이상으로 상승하면 역변태 온도는 감소하였으며 두 개의 역변태 피크는 하나의 피크로 바뀌었다.

Fig. 4. 3 및 **4. 4**는 **Fig. 4. 1** 및 **4. 2**의 열분석 곡선으로부터 구한 정변태 및 역변태에 대한 변태온도 및 heat flow를 나타낸다. 냉각시 발열피크로부터 구한 R_s 및 M_s 온도변화를 어닐링 처리온도에 따라 나타낸 **Fig. 4. 3**을 보면 R_s 온도는 어닐링 처리 온도가 상승하면 350℃까지는 증가하였으나 400℃이상에서는 다시 저하하였으나 M_s 온도는 어닐링 온도가 상승함에 따라 증가하였다.

한편 heat flow 변화를 나타낸 **Fig. 4. 4**를 보면 R_s 온도는 크게 변하지 않았으나 R상→마르텐사이트 변태개시 온도인 M_s 온도는 어닐링 처리 온도가 상승하게 되면 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 변태온도 및 heat flow의 변화는 인발된 선재의 어닐링 효과, 미세조직 변화 및 석출물의 영향에 의한 것으로 판단된다.

일반적으로 Ni-Ti 합금에서 나타나는 마르텐사이트 변태에는 B2→B19' 변태, B2→R→B19' 변태 및 B2 → B19 → B19' 등이 있다^{4,13,17,21}. B2→B19'변태는 Ni-Ti 이원계 합금을 용체화처리 후에 급랭시키면 단사정계(Monoclinic)의 B19' 마르텐사이트가 생성된다. B2→B19 변태에서 B19의 결정구조는 사방정계(Orthorhombic)이고 구조가 단순하며 Au-47.5Cd 합금의 g'_2 마르텐사이트와 동일하다. 이러한 변태는 Ni-Ti계 합금에 Ni을 Cu로 치환한 49.5Ti-40.5Ni-10Cu 합금계에서 나타난다.

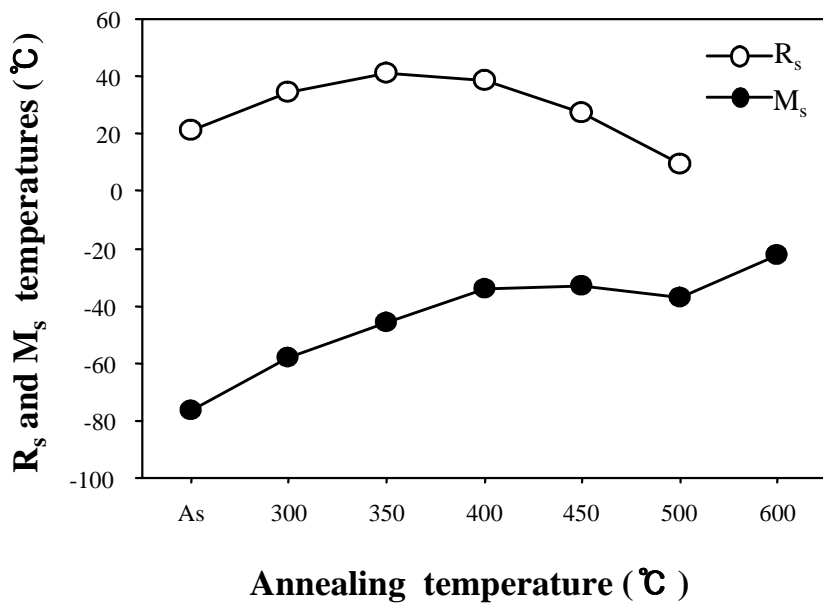


Fig. 4. 3. Change in R_s and M_s temperatures with annealing temperature.

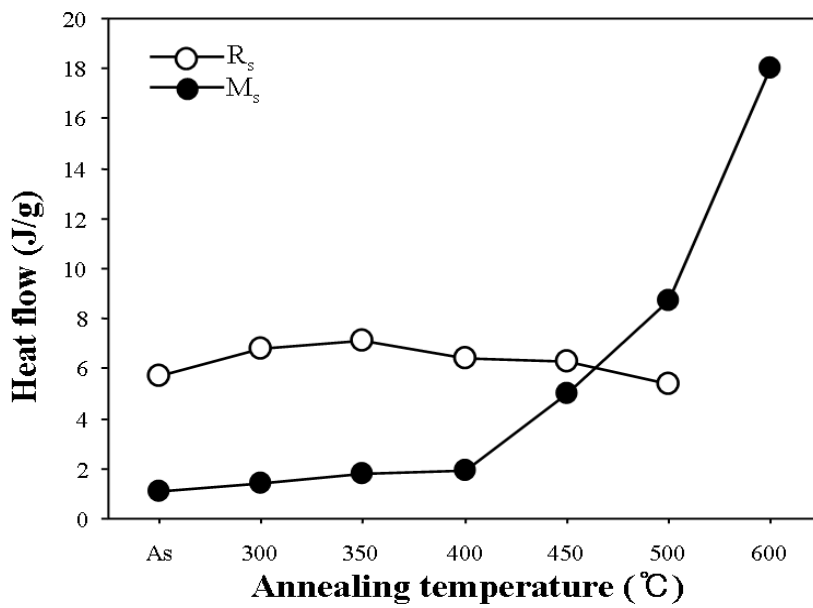


Fig. 4. 4. Change in heat flow of forward and reverse transformations with annealing temperature.

한편 B2 → R변태는 Ni-Ti계 합금에서 B2상이 B19'상으로 변태되기 전에 중간 단계에서 일어나는 변태이다. R상변태는 입방구조(Cubic)에서 능면체구조(Rhombohedral)로의 결정구조의 변화로서 입방정의 대각선 방향으로의 격자연신에 의해 일어난다²⁸⁾. 일반적으로 B2→R상 변태는 (1) 냉간가공후 400℃~500℃의 어닐링처리에 의한 전위의 재배열, (2) Ni 과잉조성의 Ti-Ni계 합금을 용체화 처리한 후 400℃~500℃ 온도에서의 시효처리에 의한 석출물의 생성 또는 B2→B19→B19' 변태를 억제하는 제 3원소(Fe 또는 Al)의 첨가에 의해 일어난다.

Fig. 4. 1에서의 B2→R상 변태는 냉간인발 후 450℃~500℃의 어닐링처리에 의한 전위의 재배열에 의해 일어나는 것으로 판단된다.

한편 Fig. 4. 5 및 4. 6은 역변태 곡선으로부터 구한 마르텐사이트→R상 또는 R상→B2 변태 개시 온도(R_s 및 A_s) 및 종료 온도(R_f 및 A_f)를 어닐링 온도에 대해서 나타낸 것이다.

Fig. 4. 5에서 보면 어닐링 온도가 400℃로 상승함에 따라 R_s 및 R_f 온도는 증가하였으나 어닐링 온도가 450℃ 이상에서는 저하하였다. 또한 A_s 온도 및 A_f 온도를 나타낸 Fig. 4. 6의 경우에도 A_s 온도 및 A_f 온도는 400℃까지는 증가하였으나 450℃ 이상에서는 저하하였다.

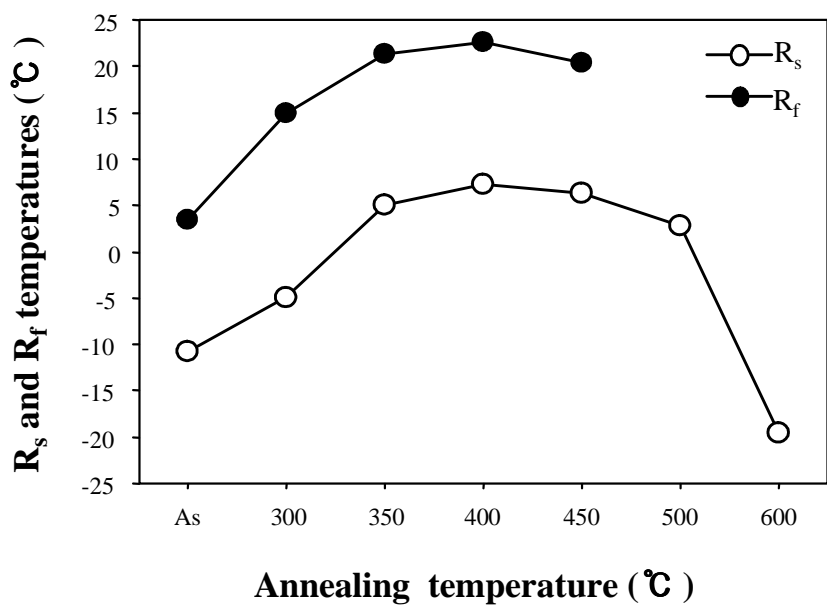


Fig. 4. 5. Change in Rs and Rf temperatures for B19'→R transformation with annealing temperature.

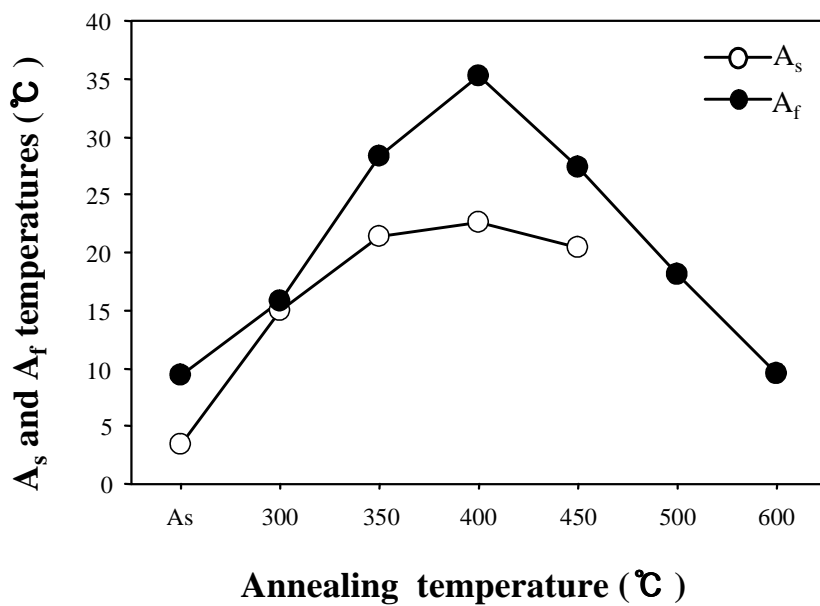


Fig. 4. 6. Change in A_s and A_f temperatures for R→B2 transformation with annealing temperature.

4. 1. 2. 어닐링 시간에 따른 변태특성

Fig. 4. 1 및 **4. 2**에 나타낸 변태특성의 변화를 체계적으로 조사하기 위하여 R상 및 M상이 동시에 나타나는 500℃ 어닐링처리에서 시간에 따른 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 유지시간을 5~80분으로 변화시킨 시편들에 대해서 열분석 시험을 하였으며 그 결과는 **Fig. 4. 7** 및 **4. 8**과 같다.

500℃에서 유지시간이 증가함에 따라 정변태 및 역변태에 의한 heat flow는 증가하는 경향을 보였으며 변태구간 역시 좁아져 B2↔R↔M변태가 용이하게 일어남을 알 수 있다.

500℃×5min 어닐링 처리시 R_s온도는 10.8℃ 이었으며 M_s온도는 -51℃로 나타났다. 어닐링시간이 10, 20, 40 및 80분으로 증가하면 R_s온도는 크게 변하지 않았으나 R_f온도는 약간 상승하였다. 그러나 M_s 및 M_f온도는 어닐링시간이 증가함에 따라 상승하여 유지시간이 80분이 되면 M_s온도는 -25.5℃, M_f온도는 -41.5℃로 나타났다. 한편 역변태 온도를 나타낸 **Fig. 4. 8**를 보면 어닐링 시간이 증가함에 따라 역변태 온도도 증가하는 경향을 보였으며 두 개의 분리된 역변태 피크가 유지시간 80분에서는 하나의 피크가 나타났다. 이러한 결과를 **Fig. 4. 7**의 정변태 피크와 비교하면 R상 및 M상 변태가 특정한 온도 구간이상에서 일어나면 즉 R_s 및 M_s온도의 차이가 크게 되면 역변태시 흡열피크가 두 개로 분리해서 나타난다. R_s 및 M_s온도 차이가 크지 않으면 역변태시 흡열피크는 하나로 나타남을 알 수 있다.

정변태시 B2→R상 변태에 비해 R상→M상 변태 온도가 유지시간이 증가함에 따라 상승하는 이유는 다음과 같다.

Ni-Ti 이원계 합금에서 어닐링처리하면 냉간인발된 시편을 680℃이하에서 가공된 조직이 회복 및 재결정 과정을 거쳐 미세조직이 바뀌게 된다. 가공에 의해 결정립이 연신되거나 전위 등과 같은 결함이 생성되나 어닐링 처리에 의해 회복, 재결정 및 결정립 성장의 과정을 거치게 된다³²⁾.

회복단계는 공공과 원자의 이동에 의해 전위의 상승과 활주작용과 같은 전위의

재배열에 의해 내부에너지가 감소하여 잔유응력이 제거되고 재결정핵이 생성된다. 변형된 결정립이 회복된 후 재결정 단계는 기지와 결정핵 사이의 계면을 가로지르는 원자들의 도약에 의해 재결정 핵이 성장함으로써 새로운 결정립이 생성되고 재결정 과정이 완료된 후에 원자들이 결정립계를 가로 지른 도약에 의해 재결정된 결정립은 성장한다.

재결정의 구동력은 내부에너지에 의해 공급되고 재결정 입자의 핵생성과 성장은 재료내에 분포한 변형에 크게 의존한다. 열에너지는 재결정을 활성화하기 위하여 공급되는데 재결정이 생성되는 가장 낮은 온도를 재결정 한계로 정의하고 최소의 변형이 핵을 생성시키고 핵 주위의 고경각 입계의 이동을 활성화하기 위하여 충분한 변형에너지를 가진 구조를 부여해야 한다. 그러므로 변형의 크기가 작으면 초기의 핵생성이 힘들고 핵성장에 대한 구동력이 작기 때문에 재결정의 한계온도는 상승하며 재결정된 입자의 크기는 조대하게 된다. 또한 변형의 증가에 의해 재료내의 핵생성 자리가 증가하여 핵생성이 쉽고 구동력이 크기 때문에 재결정온도와 입자의 크기는 감소한다. 그러나 재료 내에 고용체의 농도가 증가하면 변형의 효과를 둔화시켜 재결정 한계를 상승시킨다. 변형의 온도가 낮으면 전위밀도, 변형에너지 및 재료내의 전위밀도가 증가하여 재결정에 의한 입자크기가 감소하고 재결정 한계온도가 감소한다.

Fig. 4. 7 및 *4. 8*에서 어닐링처리 시간이 증가하면 변태특성이 변하는 이유는 회복과정에 의해 R상의 핵생성 장소로 작용하는 전위가 소멸되고 재결정이 진행되기 때문이다.

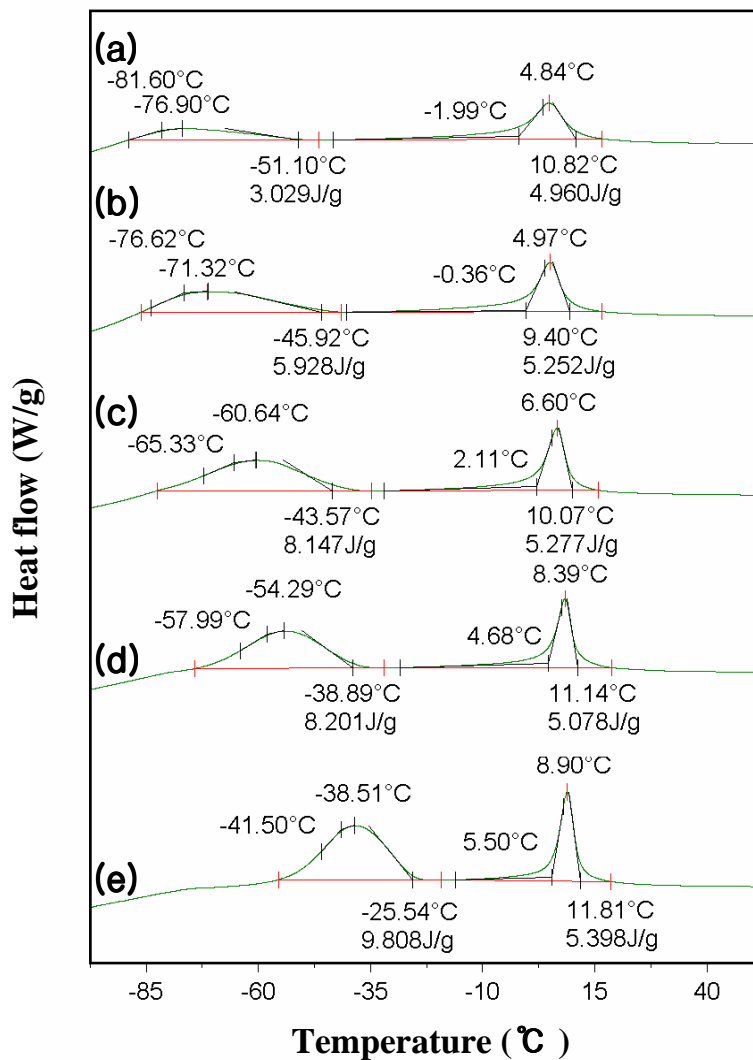


Fig. 4. 7 DSC thermogram of the forward transformation with annealing time; (a) 500°Cx5min, (b) 500°Cx10min, (c) 500°Cx20min, (d) 500°Cx 40min and (e) 500°Cx80min.

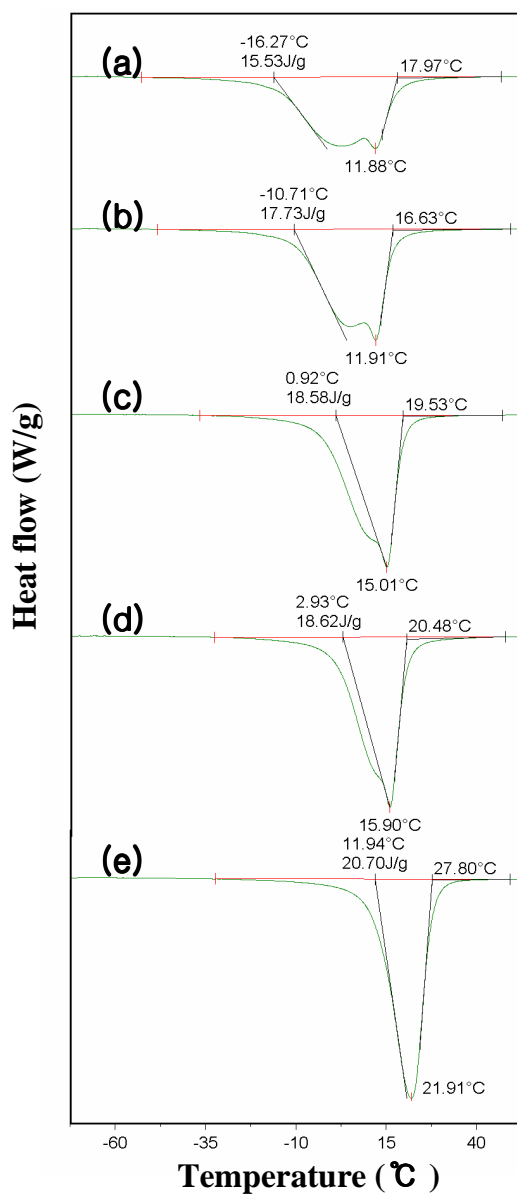


Fig. 4. 8. DSC thermogram of the reverse transformation with annealing time; (a) 500 °C x 5min, (b) 500 °C x 10min, (c) 500 °C x 20min, (d) 500 °C x 40min and (e) 50

0°Cx80min.

또한 전술한 바와 같이 어닐링 처리에 의해 Ti-Ni는 $TiNi \rightarrow TiNi + Ti_3Ni_4 \rightarrow TiNi + Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi + TiNi_3$ 과정을 거쳐 석출물이 생성하게 된다. 이와 같이 기지 내에 Ti_3Ni , Ti_2Ni_3 또는 $TiNi_3$ 석출물이 생성되면 기지내의 Ni의 농도는 감소하고 이에 따라 M_s 온도는 증가하게 된다.

Fig. 4. 7 및 **4. 8**에서 500°C 어닐링 처리시 유지시간의 증가와 함께 변태온도가 상승하고 변태온도 구간이 짧아져 변태가 용이하게 일어나는 이유는 어닐링처리에 의해 내부결함 및 내부응력의 감소 그리고 석출물의 석출로 인한 기지의 화학조성의 변화 등에 따른 변태구동력의 감소에 기인하기 때문이다.

한편 **Fig. 4. 9**, **4. 10** 및 **4. 11**은 **Fig. 4. 7** 및 **Fig. 4. 8**로부터 구한 500°C에서 유지시간에 따른 R상 및 M상의 변태온도 및 heat flow의 변화를 나타낸다.

R_s 온도는 10°C내외에서 유지시간이 증가하더라도 큰 변화는 없었으나 M_s 온도는 유지시간이 증가함에 따라 -50°C에서 -32°C까지 약 20°C 이상 증가하였다. 한편 heat flow역시 R상 변태의 경우에는 5J/g 으로 거의 일정한 경향을 나타냈으나 마르텐사이트 변태 즉 $R \leftrightarrow M$ 변태의 경우에는 2.8J/g에서 9J/g으로 크게 변화하였다.

이러한 결과를 종합하면 B2→R상 변태는 가공도 또는 기지의 조성변화에 크게 영향을 받지 않은 것으로 보이나 R상→M상 변태는 회복 또는 재결정과 관련된 미세조직의 변화 그리고 석출물의 석출에 의한 기지의 화학조성의 변화에 크게 영향을 받는 것으로 이에 대한 보다 자세한 기구가 규명되어야 할 것으로 판단된다.

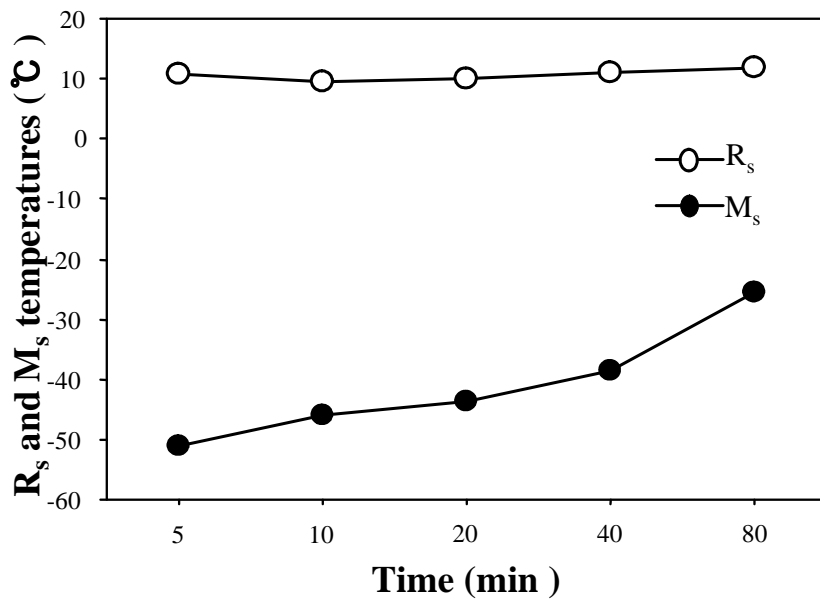


Fig. 4. 9. Change in R_s and M_s temperatures with annealing time.

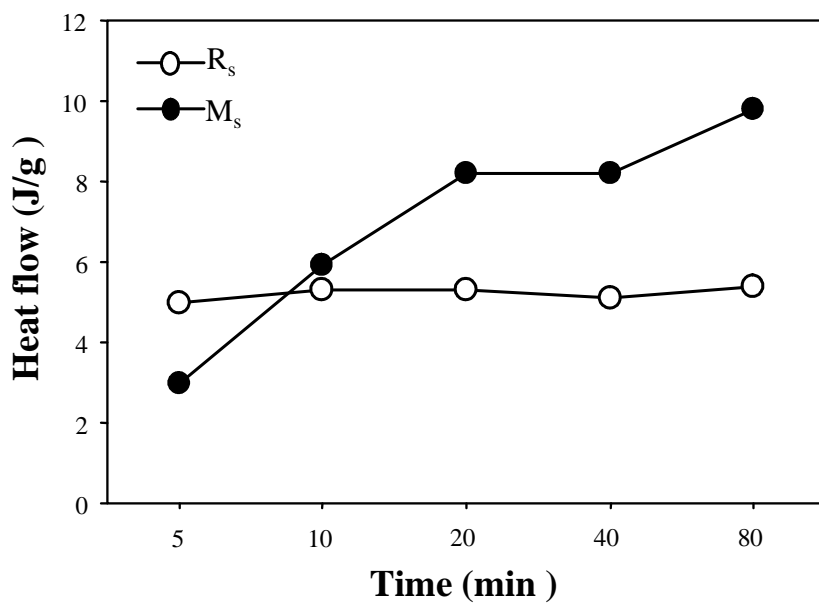


Fig. 4. 10. Change in heat flow with annealing time.

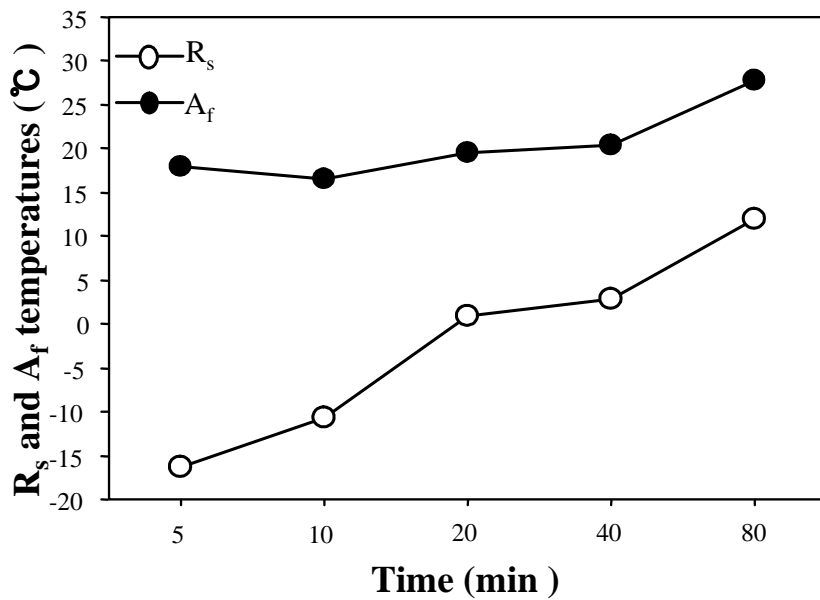


Fig. 4. 11 Change in R_s and R_f temperatures for B19'→R transformation with annealing time.

4.1.3 어닐링 조건에 따른 미세조직

인발된 Ni-Ti계 합금 선재의 어닐링 온도 및 유지 시간에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 광학현미경 및 투과 전자현미경으로 미세조직을 관찰하였으며 그 결과는 *Fig. 4. 12 ~ Fig. 4. 14*와 같다.

As-received상태에서는 가공조직 때문에 전해연마 후 부식시간을 오래 두어도 부식이 되지 않아 미세조직이 관찰되지 않았다. 300°C 및 350°C의 경우에도 재결정이 충분히 일어나지 않아 부식액에 의해 미세조직은 나타나지 않았으며 부식액 중의 HF에 의해 시료표면에 pit가 발생되었으며 일부 상온에서 잔류하는 미세한 마르텐사이트 플레이들이 관찰되었다.

어닐링 온도가 400°C 및 450°C 이상으로 증가하면 일부 재결정립된 결정립이 관찰되었으나 재결정은 충분히 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그러나 500°C 이상에서는 재결정이 거의 완료되어 등축립의 결정립들이 관찰되었다.

한편 *Fig. 4. 13*은 500°C에서 유지시간을 달리한 시편들의 미세조직을 나타낸다. 유지시간이 짧은 경우 as-received상태와 큰 미세조직의 차이를 관찰할 수 없었으나 유지시간이 40분 또는 80분으로 증가하면 석출물의 양이 감소하고 재결정된 결정립을 관찰할 수가 있었다.

*Fig. 4. 14*는 As-received상태, 400, 500 및 600°C에서 각각 30분간 어닐링 처리한 투과 전자현미경 사진을 나타낸다. 광학현미경에서 확인한 바와 같이 as-received상태 및 400°C 어닐링 열처리의 경우 인발 변형에 의해 도입된 전위, 변형된 결정립의 형상과 변형대(deformation band)들을 관찰할 수 있다.

한편 어닐링 처리온도가 500°C로 상승하면 회복 및 재결정 과정을 거쳐 일부의 전위는 소멸하고 크기가 10nm이하인 아결정립 또는 재결정립들을 관찰할 수 있었으며 어닐링 처리온도가 600×30min의 경우 재결정은 완료되어 등축결정립이 관찰되었다.

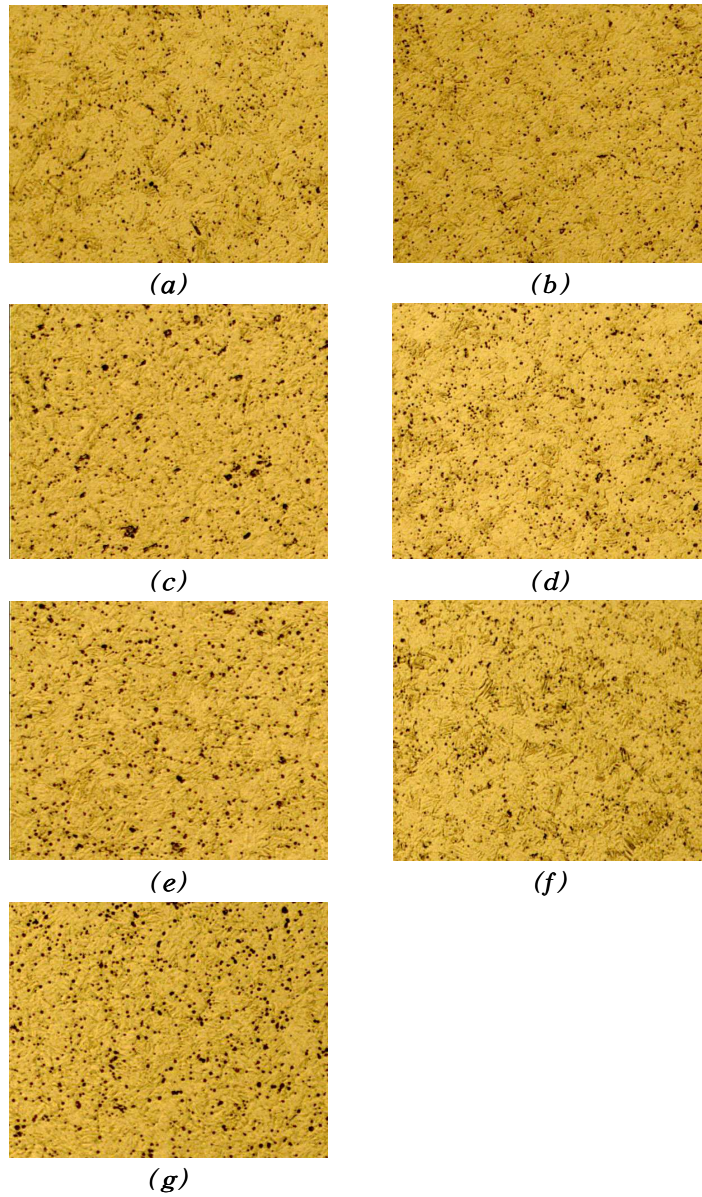


Fig. 4. 12 Optical micrographs of Ni-Ti wire with annealing temperature: (a) as-received, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C, (e) 450°C, (f) 500°C and (g) 600°C.

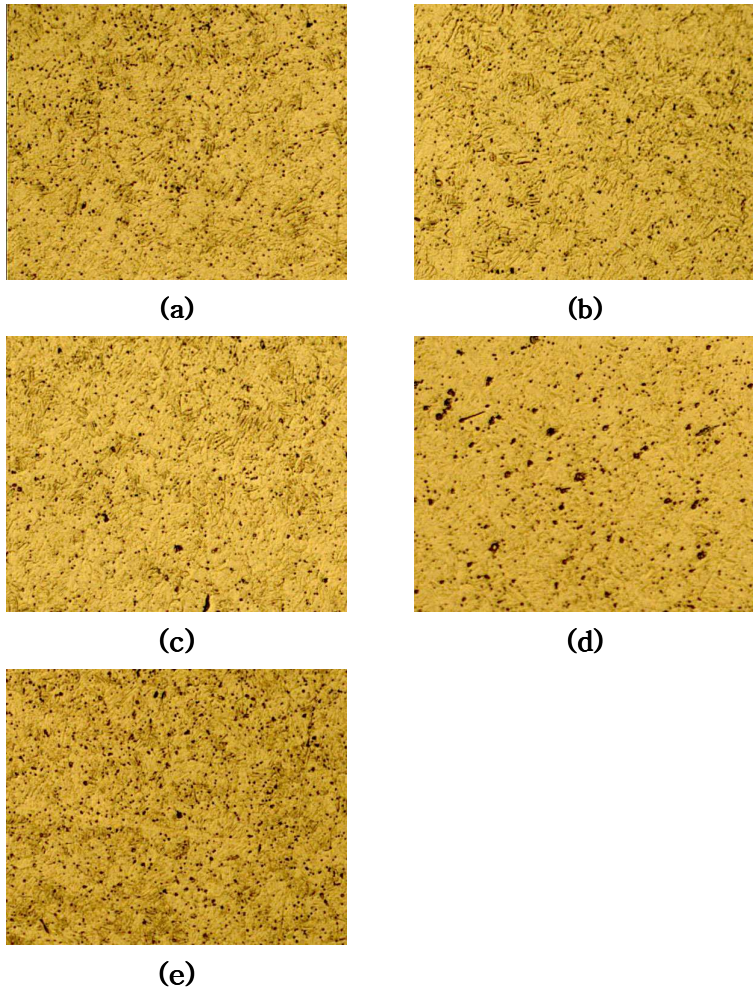


Fig. 4. 13 Optical micrographs of Ni-Ti wire with annealing time; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20min, (d) 40min and (e) 80min.

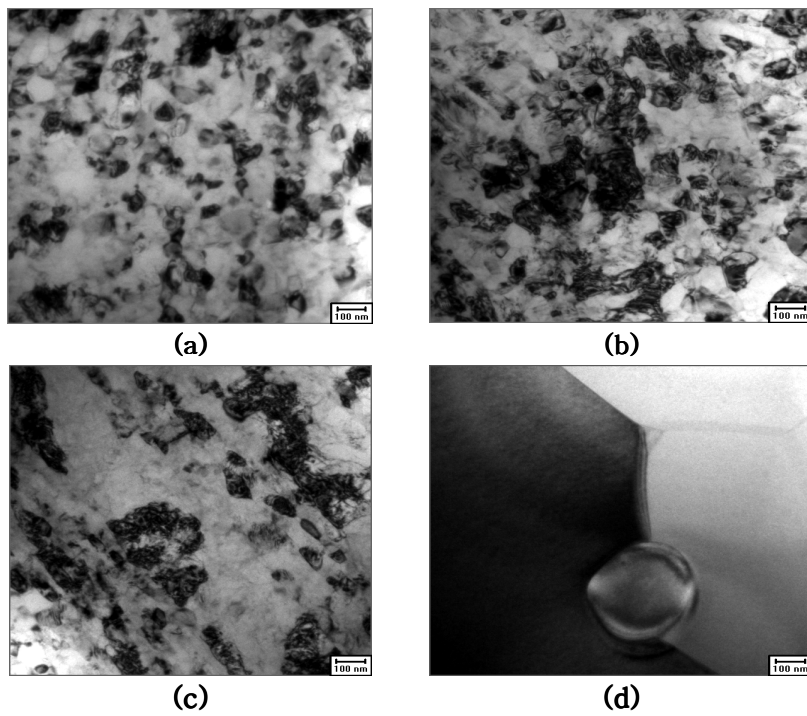


Fig. 4. 14 Transmission electron micrographs of Ni-Ti wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 400°C, (c) 500°C and (d) 600°C.

4. 2. 어닐링 조건에 따른 초탄성 거동

열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서 변태온도의 조절에 의해 초탄성 효과가 나타나며 힘-변위 곡선은 합금조성, 열처리조건 및 변형온도 등에 따라 다르게 나타난다. 이러한 초탄성 거동은 손상상태에서 변형을 가하면 모상은 응력유기 마르텐사이트로 변태하며 이 상태에서 변형을 제거하면 다시 응력유기 마르텐사이트는 모상으로 역변태하며 이러한 모상↔응력유기 마르텐사이트 변태는 외부변형 즉 응력에 대해서 탄성적으로 대응하며 이때 의탄성 변형률은 수%에 이르게 된다.

어닐링 처리온도에 따라 다른 변태거동을 나타내는 시편들에 대해서 힘-변위 곡선을 조사하였다. **Fig. 4. 15~Fig. 4. 18**은 as-received, 400, 500 및 600°C에서 어닐링한 시편들을 각각 $R_s+30^\circ\text{C}$, $R_s+10^\circ\text{C}$, $R_f-10^\circ\text{C}$ 및 $R_f\sim M_s+10^\circ\text{C}$ 온도에서 압축변형한 후 하중을 제거하였을 때의 힘-변위 곡선의 변화를 나타낸다.

Fig. 4. 15의 (a)는 $R_s+30^\circ\text{C}$ 에서 압축 변형한 결과로서 모상은 압축 변형에 의해 일정 변형량 이내에서 탄성변형을 보이다가 모상→응력유기 마르텐사이트 변태에 의한 특징적인 힘-변위 곡선을 나타낸다. 이러한 상태에서 다시 하중을 제거하면 응력유기 마르텐사이트 변태는 모상으로 역변태함과 동시에 힘-변위 곡선의 루프를 그리면서 원래의 변위가 0인 상태로 회복한다.

Fig. 4. 15의 (b)는 (a)의 경우보다 변형온도가 20°C 낮은 온도인 $R_s+10^\circ\text{C}$ 에서 변형한 경우로서 힘-변위 곡선의 모양에는 큰 차이가 나타나지 않았으나 동일한 변위에서 하중을 가할 때와 하중을 제거할 때에 서로 다른 힘이 작용하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 동일한 변위에서 서로 다른 하중이 작용하는 것은 모상→응력유기 마르텐사이트 변태 또는 이와 역변태인 응력유기 마르텐사이트 변태→모상 변태의 변태특성의 차이에 기인한다.

일반적으로 마르텐사이트 변태에 개재되는 자유에너지는 화학자유에너지와 비화학적 자유에너지가 있다¹⁸⁾. 화학자유에너지는 주로 시편의 회복조성에 의존하는 에너지로서 정변태 및 역변태시에 일정하다. 그러나 전단변태를 하는 마르텐사이트

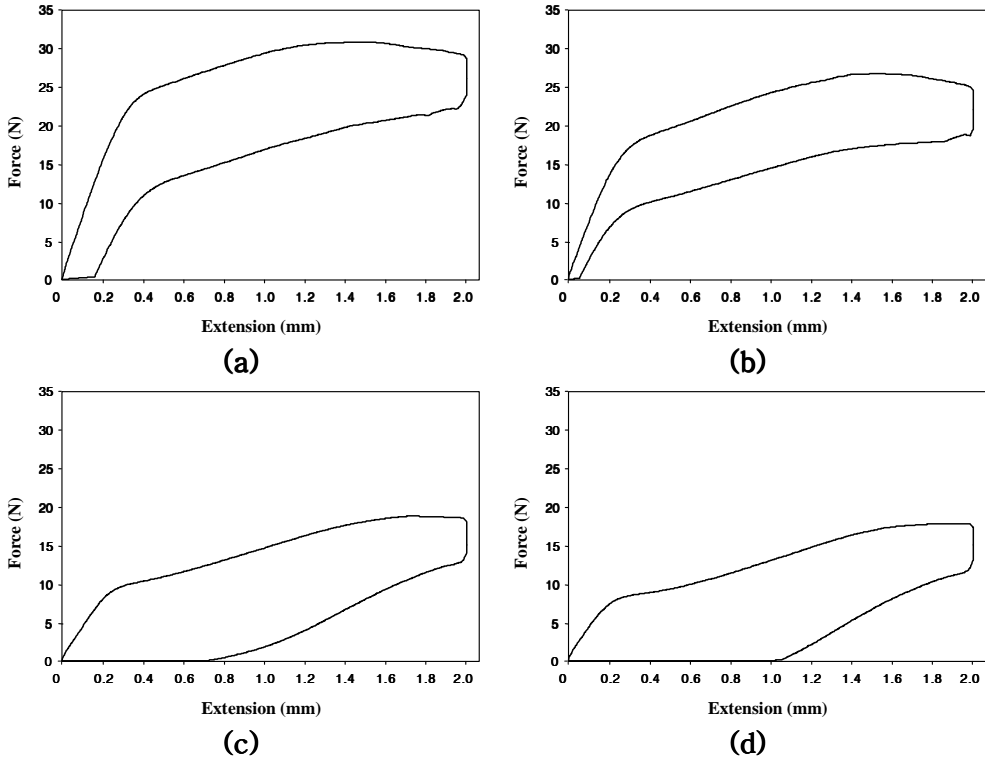


Fig. 4. 15. Force-Displacement curves of as-received wire with deformation temperature ($R_s = 21.88^\circ\text{C}$, $R_f = -5.81^\circ\text{C}$, $M_s = -76.29^\circ\text{C}$, $A_f = 14.84^\circ\text{C}$); (a) $R_s +30^\circ\text{C}$, (b) $R_s +10^\circ\text{C}$ (c) $R_f -10^\circ\text{C}$, and (d) R_f to $M_s +10^\circ\text{C}$.

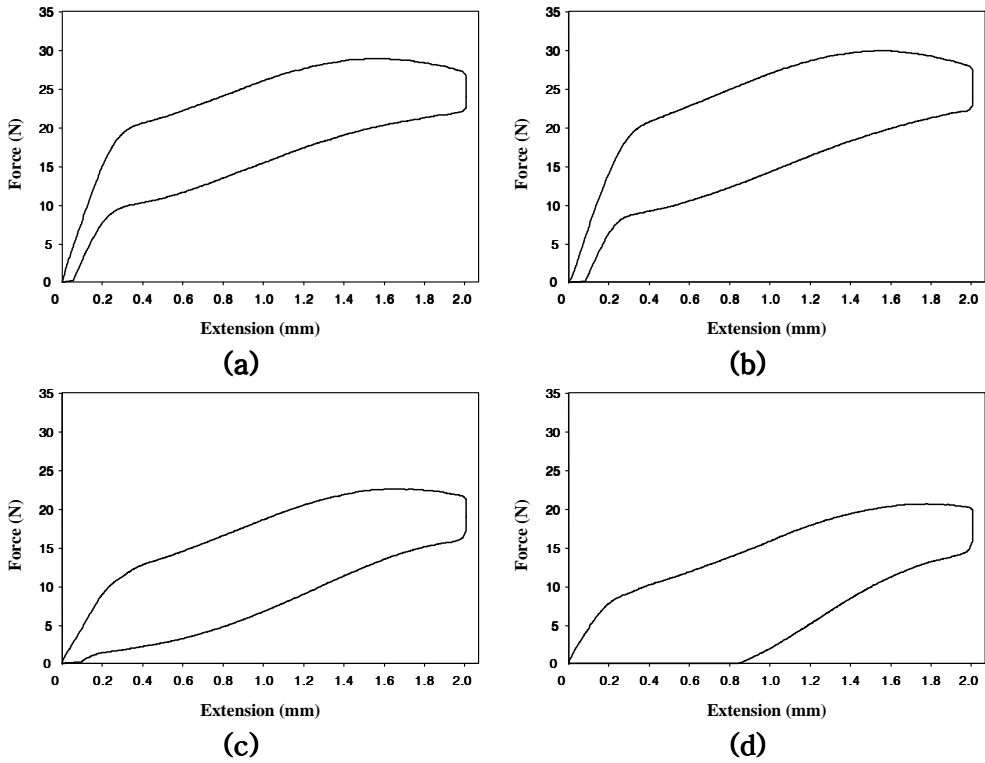


Fig. 4. 16. Force-Displacement curves of wires annealed at $400^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ ($R_s = 38.80^\circ\text{C}$, $R_f = 28.38^\circ\text{C}$, $M_s = -33.98^\circ\text{C}$, $A_f = 44.79^\circ\text{C}$); (a) $R_s + 30^\circ\text{C}$, (b) $R_s + 10^\circ\text{C}$, (c) $R_f - 10^\circ\text{C}$ and (d) $R_f \text{ to } M_s + 10^\circ\text{C}$.

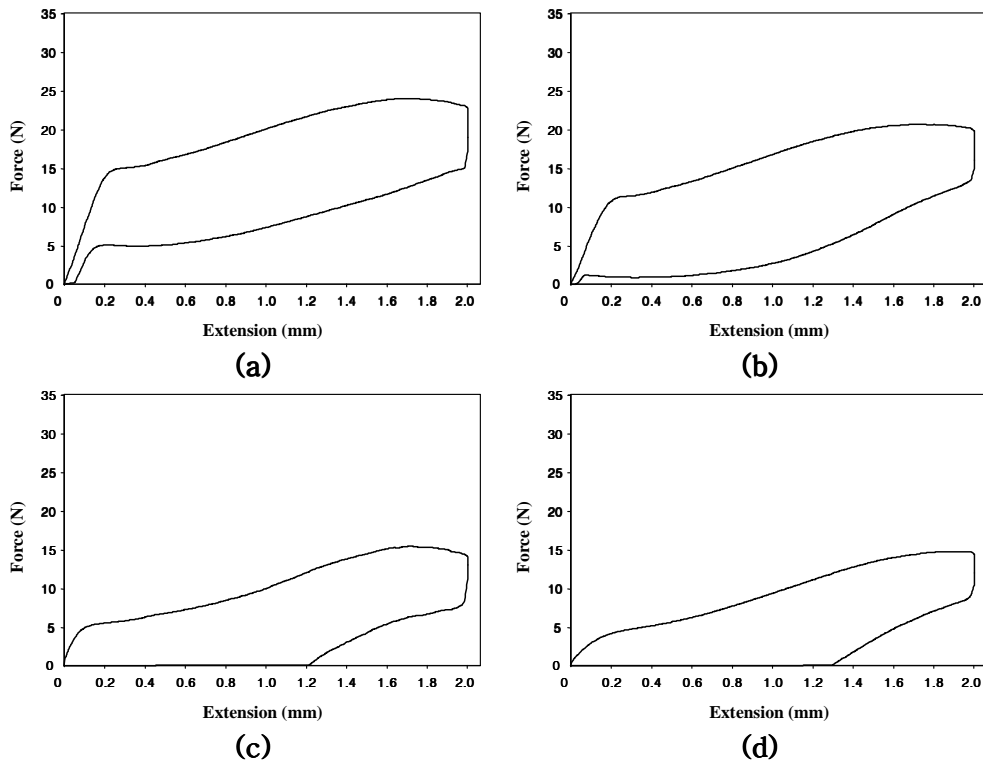


Fig. 4. 17. Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C x 30min($R_s = 9.38^\circ\text{C}$, $R_f = 3.08^\circ\text{C}$, $M_s = -36.95^\circ\text{C}$, $A_f = 18.07^\circ\text{C}$); (a) $R_s + 30^\circ\text{C}$, (b) $R_s + 10^\circ\text{C}$, (c) $R_f - 10^\circ\text{C}$ and (d) R_f to $M_s + 10^\circ\text{C}$.

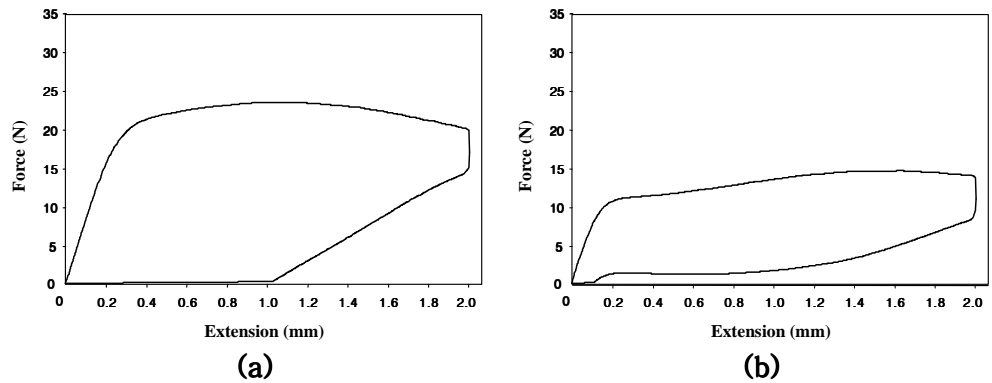


Fig. 4. 18. Force-Displacement curves of wires annealed at 600°C x 30min($M_s = -22.17^\circ\text{C}$, $A_f = 9.35^\circ\text{C}$); (a) $M_s = 35^\circ\text{C}$ and (b) $M_s = 5^\circ\text{C}$.

변태에 개재되는 비화학적 자유에너지에서 모상/마르텐사이트 계면에서 발생하는 탄성변형에너지 및 소성변형에너지와 같은 기계적 에너지가 포함되어 있다. 따라서 정변태인 모상→응력유기 마르텐사이트 변태시에는 변태가 일어나기 위해서는 더 많은 외부에너지가 필요하게 되나 역변태시에는 보다 더 작은 에너지로 즉 소성변형에너지로도 응력유기 마르텐사이트→모상 변태가 일어날 수 있다. 한편 변형온도를 $R_f-10^\circ\text{C}$ 에서 변형한 경우에는 동일한 압축변형을 얻는데 더 낮은 힘이 필요하나 변형량의 35%정도의 영구변형이 남게 되었으며 $R_f \sim M_s+10^\circ\text{C}$ 의 압축변형의 경우 약 50%의 영구변형이 남게 되었다.

이와 같이 변형온도가 높아지면 모상→응력유기 마르텐사이트 변태에 필요한 임계응력이 상승하는 이유는 변형온도가 상승함에 따라 모상이 안정화되어 응력유기 마르텐사이트 변태를 일으키는 데에 더 많은 응력을 필요로 하기 때문이다¹⁸⁾. 한편 변형온도가 낮아지면 잔류변형이 남는 이유는 외부변형에서 생성된 응력유기 마르텐사이트가 보다 낮은 변형온도에서는 외부의 힘이 제거되더라도 모상으로 역변태가 일부 일어나지 않기 때문이다.

Fig. 4. 16은 $400^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 어닐링 처리한 시편들의 힘-변위곡선을 나타낸다. As-received 상태와 유사한 경향을 나타내고 있으나 전체적으로 모상-응력유기 마르텐사이트 변태에 필요한 임계응력이 증가하였으며 $R_f-10^\circ\text{C}$ 및 $R_f \sim M_s+10^\circ\text{C}$ 의 변형에서의 잔류 변형량은 감소하였다. 한편 어닐링 처리온도가 500°C 및 600°C 인 시편들의 힘-변위 곡선을 나타낸 **Fig. 4. 17** 및 **4. 18**을 보면 정변태에 필요한 임계응력은 감소하는 경향을 보였으며 $R_f-10^\circ\text{C}$ 및 $R_f \sim M_s+10^\circ\text{C}$ 변형에서의 잔류 변형량은 증가하였다.

Fig. 4. 19~Fig. 4. 22는 어닐링처리온도가 각각 다른 시편들에 대해서 변형온도별로 탄성응력(F_{ela}) 및 임계응력(F_{max})을 정리한 것이다. 변형온도가 $R_s+30^\circ\text{C}$ 의 경우 As-received 상태보다 어닐링처리에 의한 F_{max} 및 F_{ela} 은 감소하였다. 그러나 $R_s+10^\circ\text{C}$, $R_f-10^\circ\text{C}$ 및 $R_f \sim M_s+10^\circ\text{C}$ 인 경우 400°C 어닐링처리에서 F_{max} 및 F_{ela} 은 증가하는 경향을 나타냈으나 500°C 및 600°C 어닐링처리에서는 감소하였다.

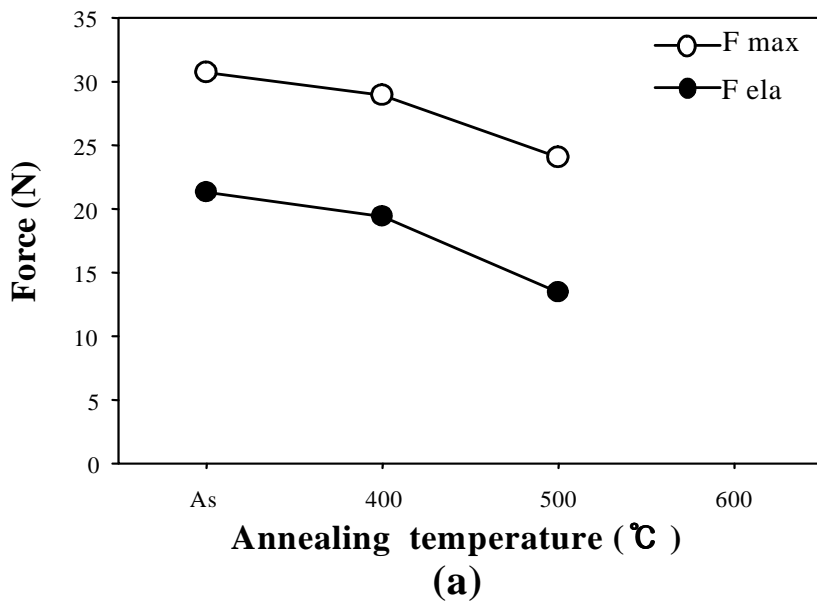


Fig. 4. 19 Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures (Test temperature; $R_s+30^\circ\text{C}$).

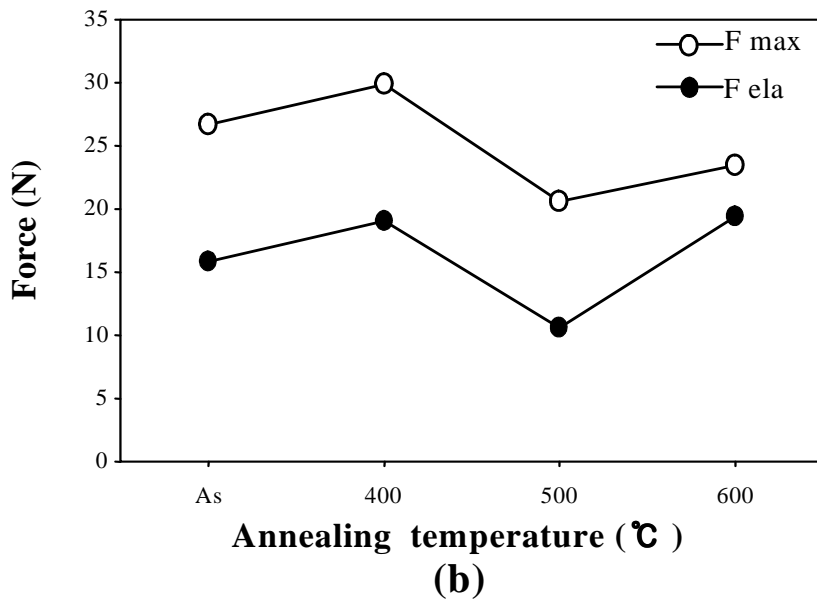


Fig. 4. 20 Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures (Test temperature; $R_s+10^\circ\text{C}$).

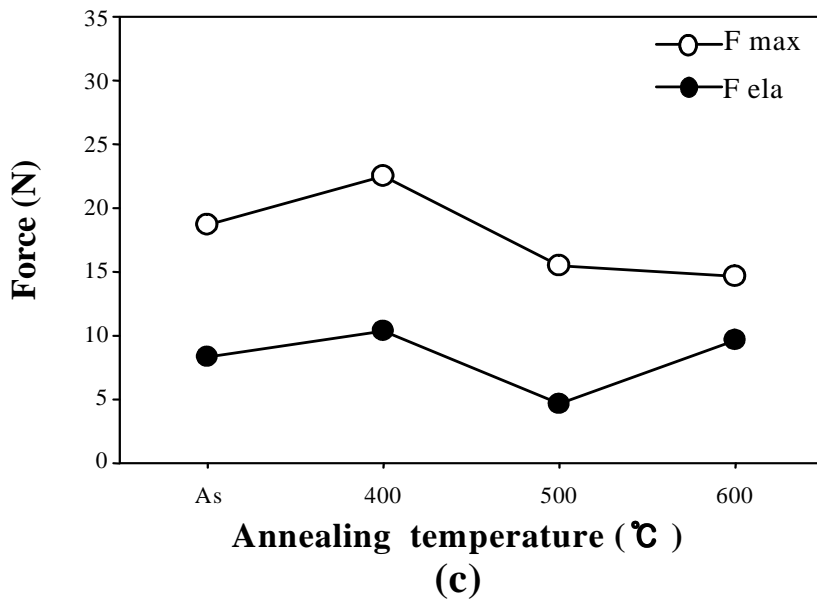


Fig. 4. 21 Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures (Test temperature; Rf-10°C).

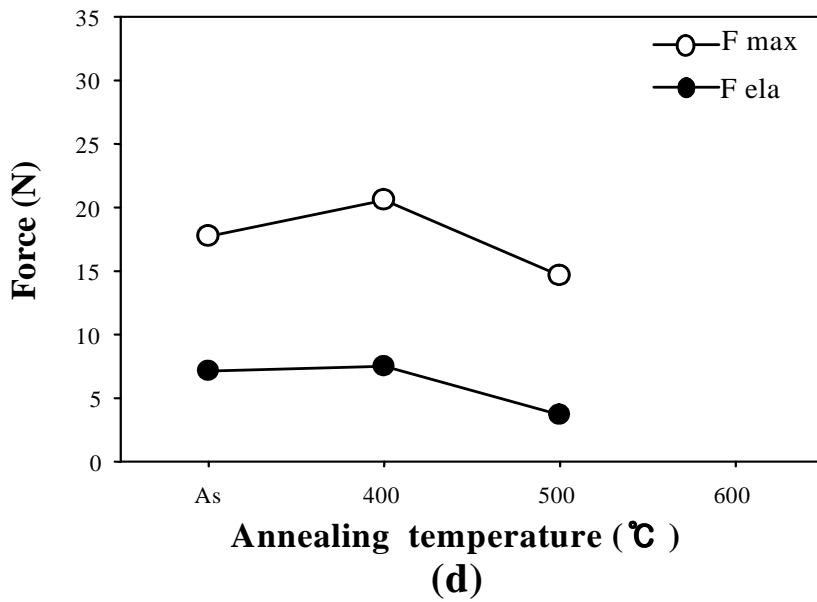


Fig. 4. 22 Changes in elastic stress and critical stress with annealing temperatures (Test temperature; R_f to $M_s+10^\circ\text{C}$).

4. 3 열싸이클링에 따른 변태특성 및 초탄성 거동

4. 3. 1 열싸이클링에 따른 변태거동

형상기억효과 및 초탄성 효과를 실제 공업적으로 응용할 때는 수십만회 또는 수백만회 이상 반복사용하기 때문에 실제적으로는 열싸이클링 또는 열기계적 싸이클링에 대한 변태특성의 변화, 형상기억특징 또는 초탄성 특징들이 검토되어야 한다. 실제 이러한 형상기억특성 또는 초탄성 특징은 모상 \leftrightarrow R상 \leftrightarrow 마르텐사이트 변태 중에 도입되는 여러 형태의 격자결함 즉 격자공공농도의 변화, 전위의 도입 및 적층결함에너지 등의 변화에 의해 고유의 특성들이 변하게 된다^{17,18)}.

이러한 열싸이클링의 효과를 조사하기 위하여 어닐링 처리온도가 각각 다른 시편들에 대하여 10^4 회 싸이클링까지 액체질소온도 및 100°C 의 끓는물에 반복적으로 노출시켜 열싸이클링에 따른 변태특성을 조사하였다.

Fig. 4. 23 및 **Fig. 4. 24**는 As-received 상태의 시편을 10^2 , 10^3 및 10^4 회까지 $-196^\circ\text{C}\leftrightarrow 100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열싸이클링하여 열분석 실험한 결과를 나타낸다.

As-received 상태에서 R_s 온도 및 R_f 온도는 각각 21.1°C 및 -4.56°C 이었으나 열싸이클링 수가 증가함에 따라 M_s 및 M_f 온도는 각각 $2\text{--}3^\circ\text{C}$ 저하하는 것을 알 수 있었으며 heat flow 는 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 M_s 및 M_f 온도는 약간 상승하는 경향을 나타냈으며 heat flow 역시 증가하는 경향을 나타냈다.

열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서 열싸이클링에 의한 변태특성의 변화는 두가지 기구에 의해 변하게 된다^{3,17,18)}.

첫 번째는 트레이닝 효과 (Training effect)로서 열싸이클링 수가 증가하면 초기에는 모상 \leftrightarrow 마르텐사이트 변태가 더 쉽게 일어날 수 있는 path가 생성되어 M_s 온도가 상승하게 된다. 그러나 열싸이클링 수가 과도하게 증가하게 되면 모상 \leftrightarrow 마르텐사이트 변태중에 격자결함 특히 전위 밀도가 증가하게 되어 성능열화(Degradation) 현상이 나타나게 되어 격자의 전단변형에 의해 일어나는 모상 \leftrightarrow 마르텐사이트 변태를

방해하게 되며 이에 따라 모상 또는 마르텐사이트는 안정화되어 M_s 온도는 저하하게 된다. **Fig. 4. 24**는 **Fig. 4. 23**에 대한 역변태시 열분석 곡선을 나타낸 것으로 as-received 상태에서 A_s 온도는 -16°C 이었으나 열싸이클링 수가 증가하면 A_s 온도는 -12°C 로 상승함과 동시에 heat flow는 12.8J/g 에서 9.6J/g 으로 감소하였다. 또한 M상 및 R상에 대한 역변태 피크 역시 분리되어 나타났으며 열싸이클링에 따라 피크의 면적이 감소하였다. 이는 열싸이클링에 의해 내부에 격자결함이 도입되었음을 의미한다.

한편 **Fig. 4. 25**는 $400^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ 어닐링처리에 의해 R_s 온도가 38°C 인 시편에 대하여 10^4 회까지 열싸이클링한 시편의 열분석 곡선을 나타낸다. 10^2 회의 열싸이클링에 의해 R_s 온도는 27.9°C 로 저하하였다. 그러나 열싸이클링수가 증가하여 10^3 또는 10^4 회가 되면 R_s 온도는 38°C 내외이었다. 또한 M_s 온도는 열분석시험시 냉각이 충분하지 않아 R상 \rightarrow M상 변태가 뚜렷하게 나타나지 않아 측정이 불가능하였다. 한편 **Fig. 4. 25**의 역변태 곡선인 **Fig. 4. 26**을 보면 as-received 시편과 마찬가지로 열싸이클링 수가 증가함에 따라 A_s 온도는 상승하였으며 heat flow 역시 열싸이클링 수의 증가에 따라 감소하였다.

Fig. 4. 27 및 **Fig. 4. 28**은 500°C 어닐링한 시편들에 대해서 열싸이클링한 시편들의 모상 \leftrightarrow R \leftrightarrow M상 변태곡선을 나타낸다. As-received 및 400°C 의 경우와는 달리 모상 \leftrightarrow R상 피크이외에 R상 \leftrightarrow M상 변태에 따른 발열 피크를 관찰할 수 있었으며 R_s 및 M_s 온도는 열싸이클링 수가 증가 하더라도 큰 변화는 나타나지 않았다. 그러나 역변태의 경우 heat flow는 감소하였으며 역변태 온도는 상승하는 경향을 나타냈다. **Fig. 4. 29** 및 **Fig. 4. 30**은 R상 변태가 개재되지 않은 600°C 에서 어닐링한 시편들의 정변태 및 역변태 곡선을 나타낸다. 600°C 에서 어닐링한 시편의 경우에는 열싸이클링에 비하여 10^2 회 열싸이클링에서는 M_s 온도 및 heat flow는 거의 변하지 않았으나 10^3 및 10^4 회 열싸이클링에서는 M_s 온도가 약 5°C 이상 저하하는 것으로 나타났다. 역변태 즉 M상 \rightarrow 모상 변태의 경우 열싸이클링 수가 10^2 , 10^3 및 10^4 으로 증가함에 따라 A_s 온도 -21.1 , -22.4 및 24.7°C 로 약간 저하하는 경향을 나타내고 있으며 heat flow는 역시 감소하는 경향을 나타냈다.

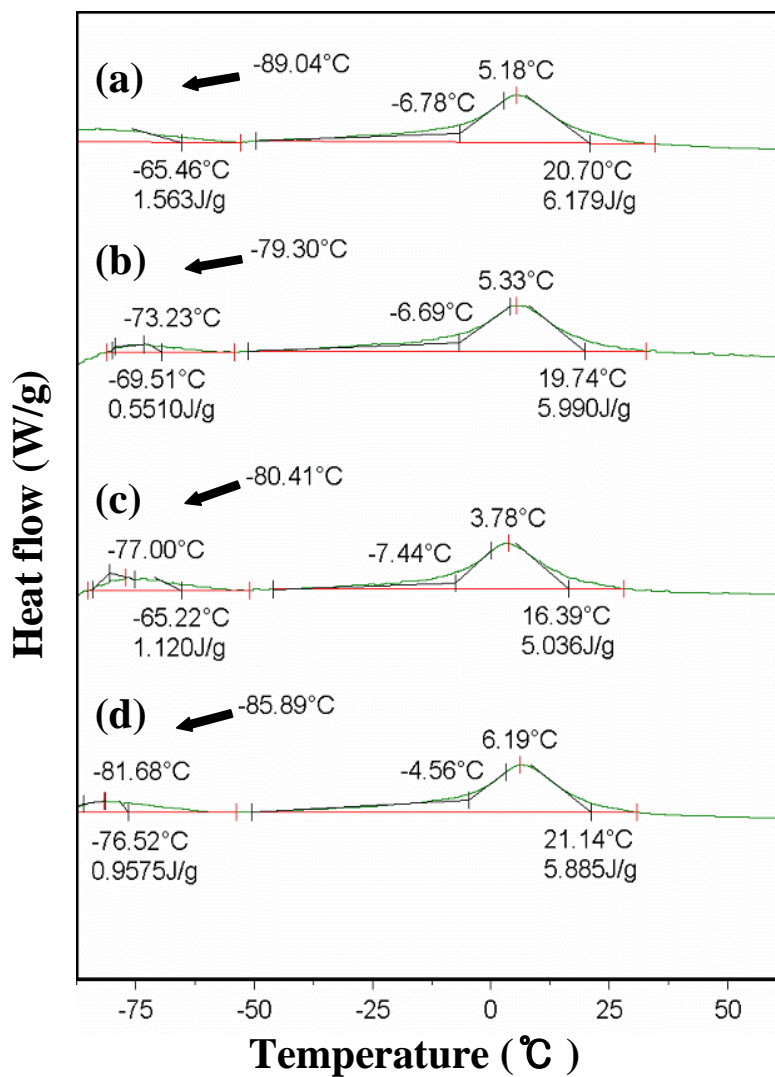


Fig. 4. 23 DSC thermograms of forward transformation of annealed wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

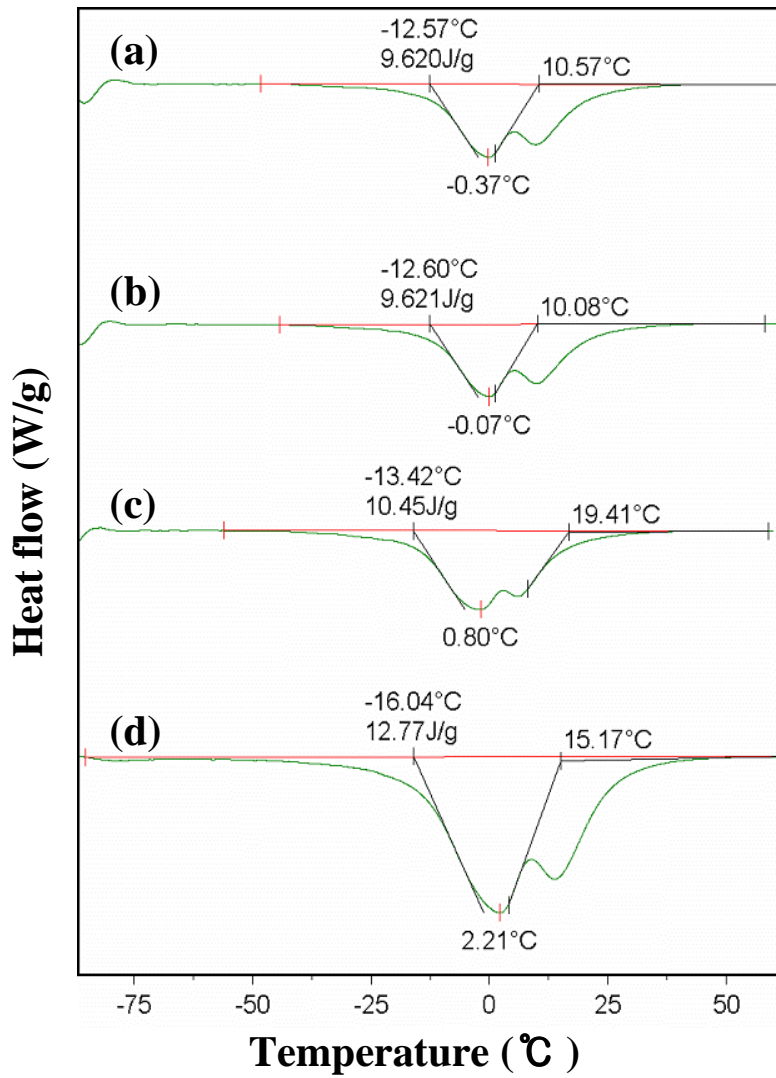


Fig. 4. 24 DSC thermograms of reverse transformation of as-received wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

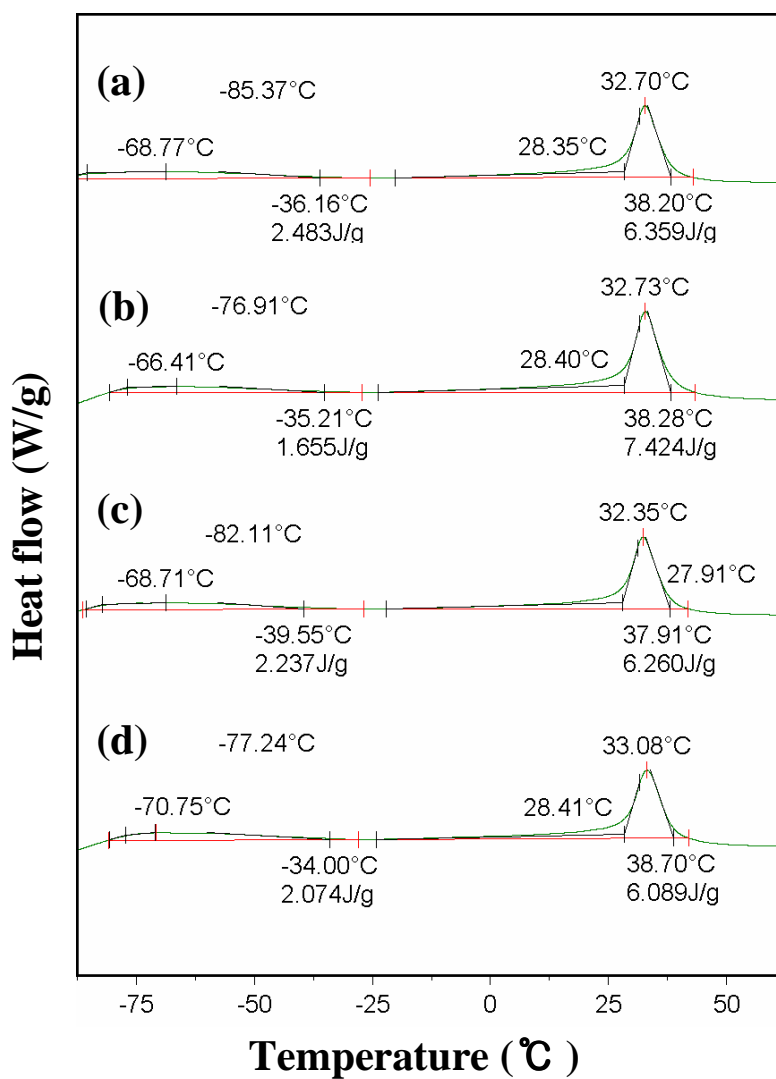


Fig. 4. 25 DSC thermograms of forward transformation of annealed at 400°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

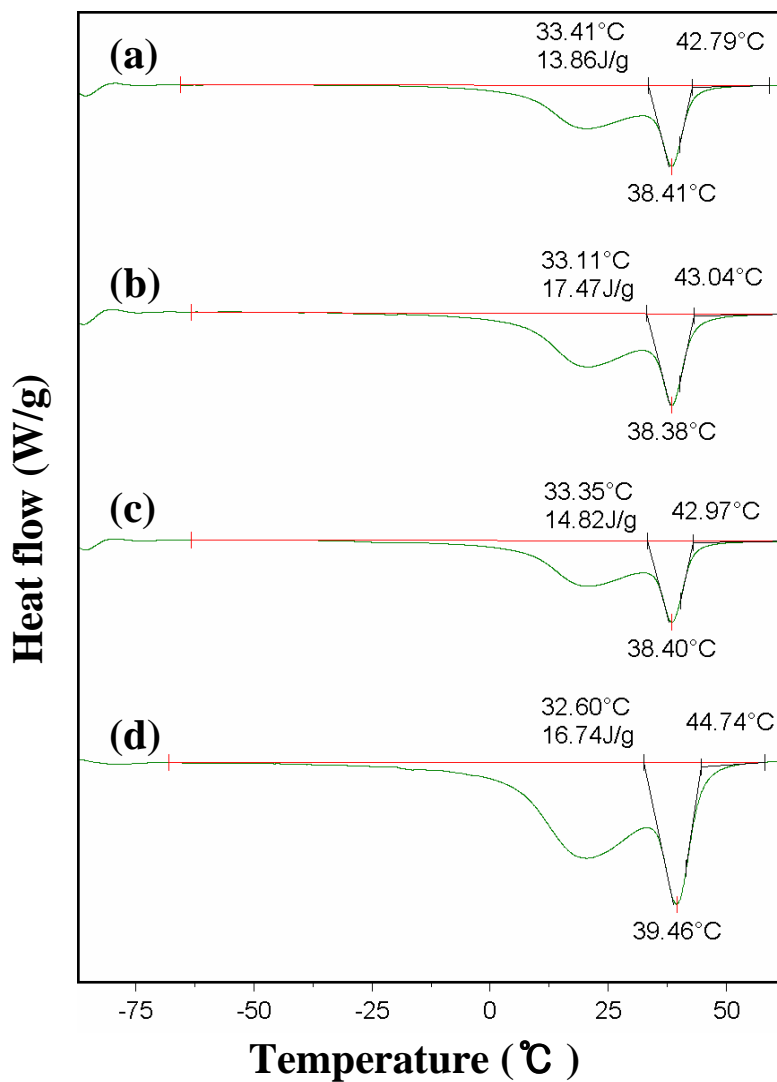


Fig. 4. 26 DSC thermograms of reverse transformation of annealed at 400°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

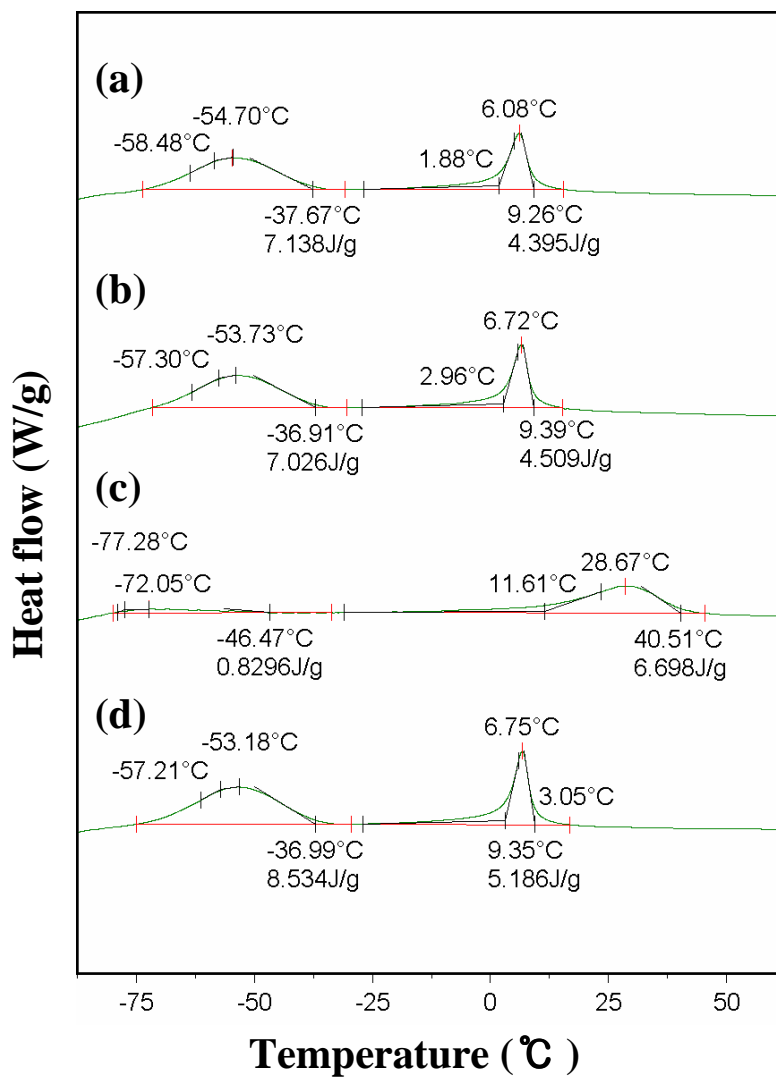


Fig. 4. 27. DSC thermograms of forward transformation of annealed at 500°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

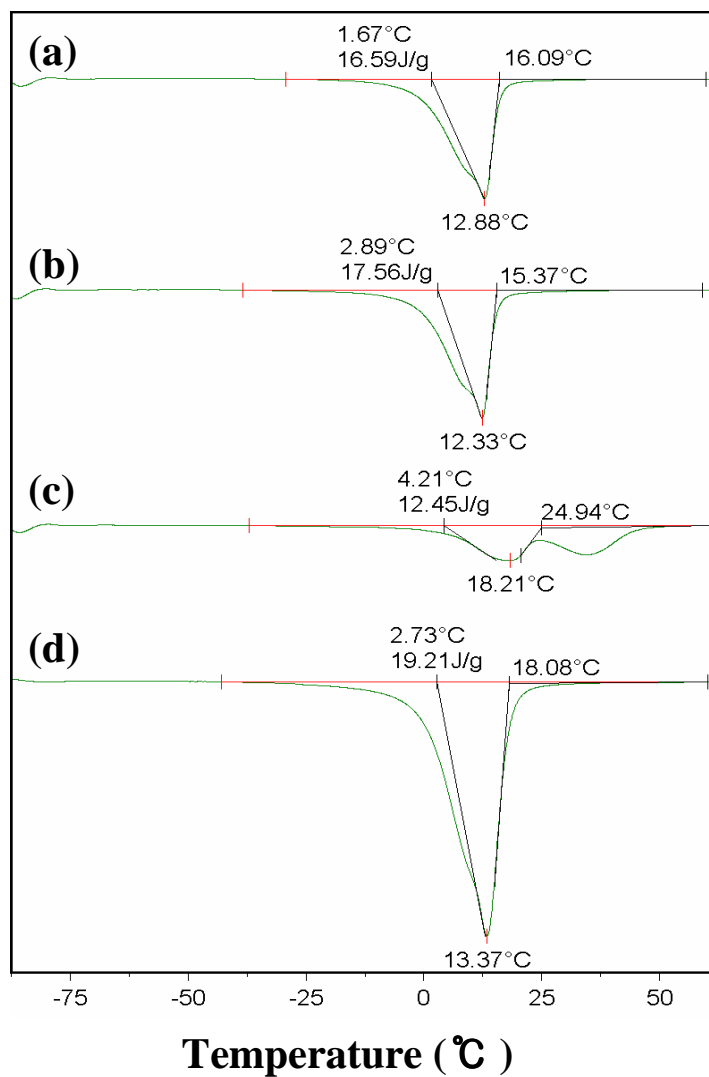


Fig. 4. 28 DSC thermograms of reverse transformation of annealed at 500°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

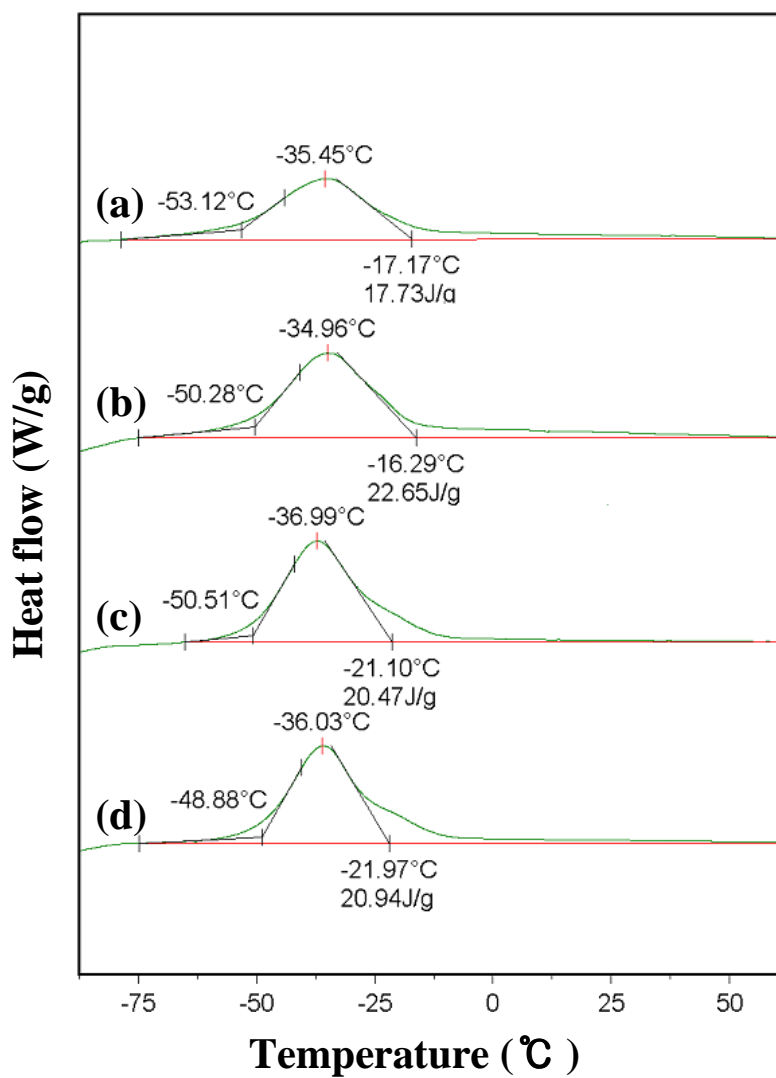


Fig. 4. 29 DSC thermograms of forward transformation of annealed at 600°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

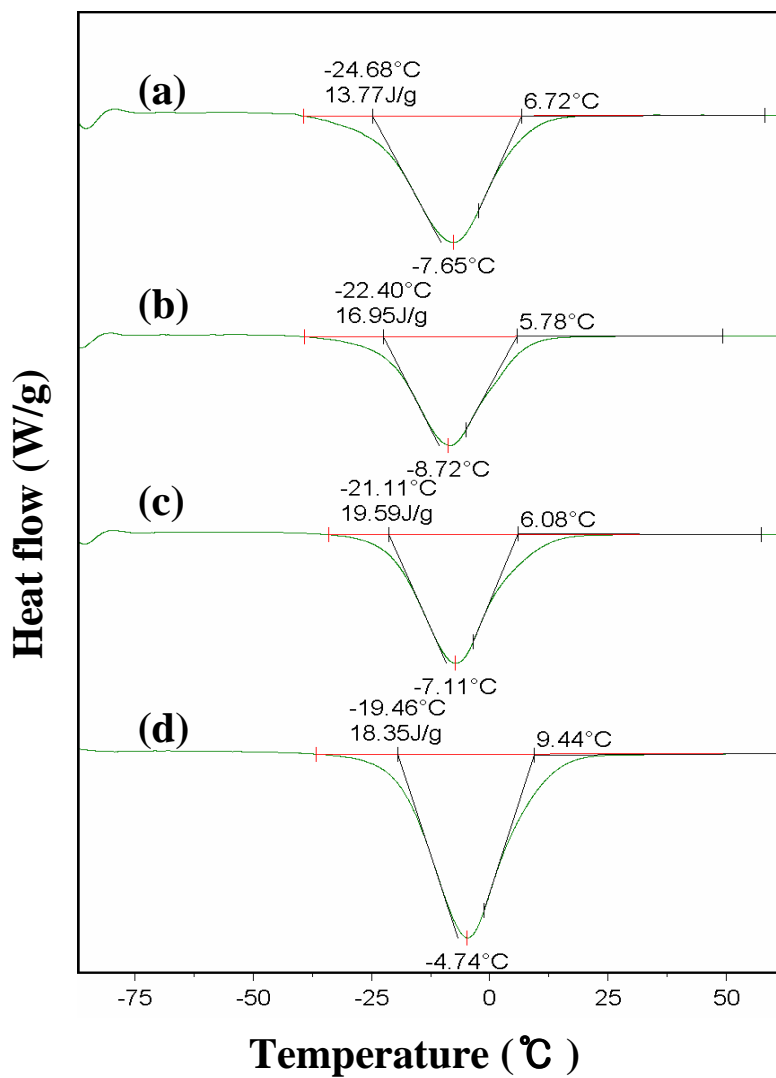


Fig. 4. 30 DSC thermograms of reverse transformation of annealed at 600°C wire with the number of cycling; (a) 10^4 , (b) 10^3 , (c) 10^2 and (d) as-received.

4. 3. 2. 열싸이클링에 따른 초탄성 거동

Fig. 4. 31은 As-received 상태의 시편을 열싸이클링하여 $R_s+30^\circ\text{C}$ 의 온도에서 압축시험하여 초탄성거동을 조사한 힘-변위곡선을 나타냈다. 열싸이클링수가 증가하더라도 임계응력을 크게 변하지 않았으나 탄성응력은 약간 감소하는 경향을 나타냈으며 하중을 제거하였을 때 루프의 경사가 증가함을 알 수 있다. 또한 **Fig. 4.32**와 같이 $R_s+10^\circ\text{C}$ 에서 압축시험한 시편들의 열싸이클링 수에 따른 힘-변위곡선을 보면 열싸이클링 수가 증가하면 임계응력은 증가하였으며 탄성응력은 감소하였다.

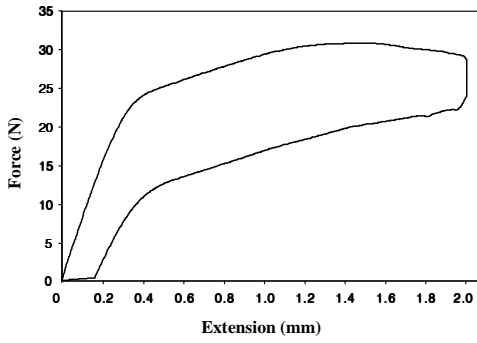
Fig. 4. 33은 모상 \leftrightarrow R상 변태가 종료된 $R_f-10^\circ\text{C}$ 에서 초탄성 거동을 조사한 힘-변위곡선을 나타냈다. 시험온도 보다 높은 힘-변위 곡선에 비해 전체적으로 임계응력 및 탄성 응력은 감소하였으나 열싸이클링 수가 증가함에 따라 임계응력은 감소하며 잔류 변형량 역시 감소하였다.

As-received 시편을 열싸이클링하여 $R_f - M_s+10^\circ\text{C}$ 에서 압축시험하여 초탄성 거동을 조사한 결과를 **Fig. 4. 34**에 나타낸다. 시험온도인 $R_f - M_s+10^\circ\text{C}$ 에서는 잔류 변형이 남아있으며 열싸이클링에 의해 이러한 잔류 변형을 약간 감소하는 경향을 나타냈으며 이는 변태온도의 변화 및 트레이닝 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 열싸이클링 수의 증가에 따라 루프의 면적을 감소하였으며 외부변형시 모상 \leftrightarrow 응력유기 마르텐사이트 변태가 보다 더 용이하게 일어날 수 있음을 의미한다.

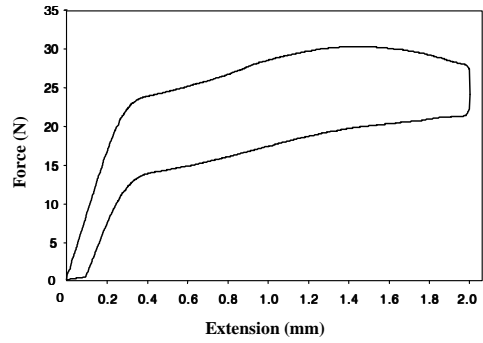
한편 $500^\circ\text{C}\times 30\text{min}$ 어닐링처리 하여 모상 및 M상이 나타나는 시편에 대하여 열싸이클링하여 여러 온도에 힘-변위 곡선을 구한 결과를 **Fig. 4. 35~Fig. 4. 38**에 나타낸다. 먼저 모상 상태인 $R_s+30^\circ\text{C}$ 에서 시험한 경우에는 **Fig. 4. 35**와 같이 10^2 회 싸이클에서는 모상 \leftrightarrow 응력유기 마르텐사이트 변태의 전형적인 변형 곡선이 나타나고 있다. 또한 하중 제거시 곡선의 기울기가 크게 나타나 역변태가 용이하게 나타나는 것을 알 수 있다. 열싸이클링 수가 10^3 회로 증가하면 일부 잔류 변형이 남게 되며 이는 열싸이클링에 의해 도입된 전위에 의해 성능열화가 일어났음을 의미한다.

또한 10^4 회 열싸이클링의 경우에도 10^3 회 열싸이클링의 경우와 유사한 경향을 나타내고 있으며 하중을 제거하더라도 잔류 변형이 남게 된다. 변형온도가 $R_s+10^\circ\text{C}$ 인 경우에는 **Fig. 4. 36**과 같이 10^2 회 열싸이클링에서 임계응력은 증가하였으나 10^3 및 10^4 회 열싸이클링에서는 임계응력이 감소하고 잔류변형 역시 감소하였다. 또한 R상 변태가 종료된 $R_f-10^\circ\text{C}$ 에서 압축시험한 경우에는 **Fig. 4. 37**과 같이 전체적으로 잔류변형이 남게 되며 힘-변위 루프의 모양은 큰 변화가 없었다. 또한 $R_f-10^\circ\text{C}$ 보다 시험온도가 낮은 $(R_f - M_s)+10^\circ\text{C}$ 의 경우 **Fig. 4. 38**과 같이 임계응력 및 탄성응력을 낮게 나타냈으며 잔류 변형량 역시 낮게 나타났으나 이러한 잔류 변형은 열싸이클링 수에는 크게 영향을 받지 않았다. 이와 같이 **Fig. 4. 37** 및 **Fig. 4. 38**에서 하중 제거시 일정한 양의 잔류 변형이 남는 이유는 압축 변형온도의 역변태가 충분히 일어나지 않는 A_s-A_f 사이의 온도이기 때문에 모상의 안정도가 높고 일부 마르텐사이트가 포함되어 있기 때문이다.

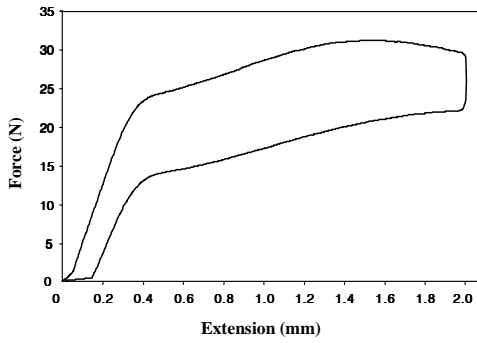
한편 400°C 및 600°C 에서 각각 어닐링처리한 시편들의 열싸이클링 수에 따른 힘-변위 곡선의 변화는 부록에 첨부하였다.



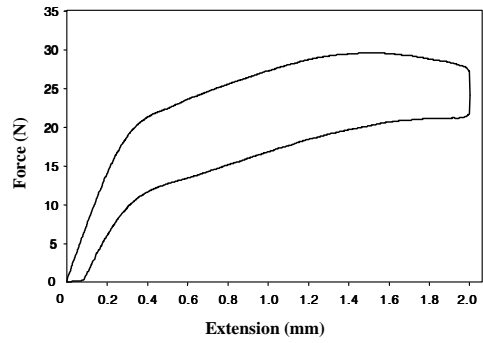
(a)



(b)

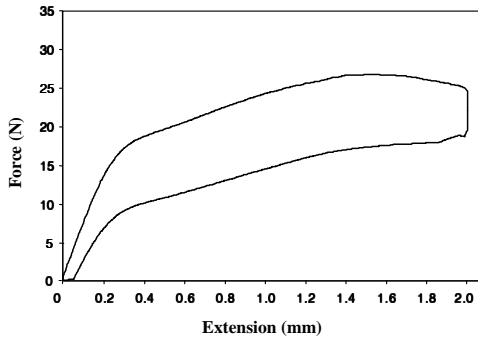


(c)

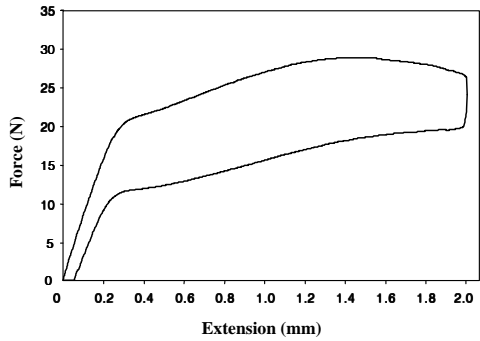


(d)

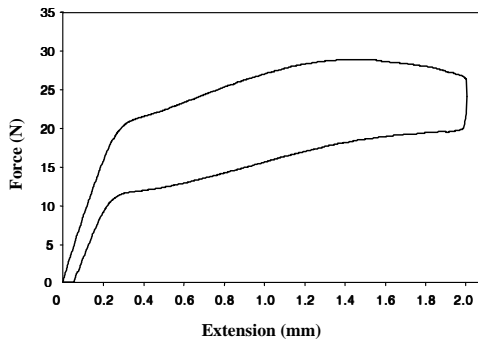
Fig. 4. 31 Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles (Test temperature; $R_s+30^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



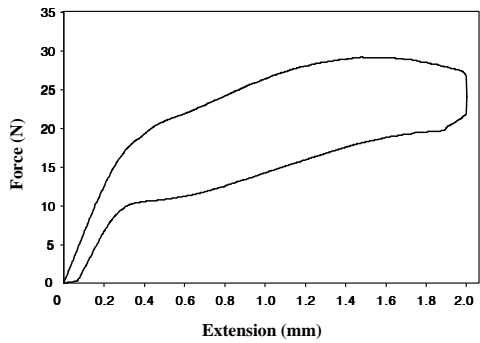
(a)



(b)

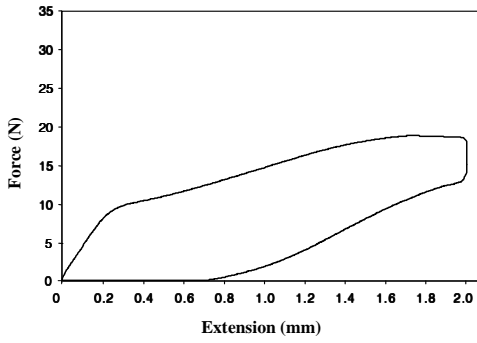


(c)

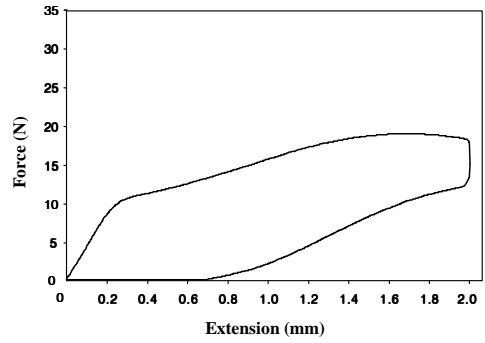


(d)

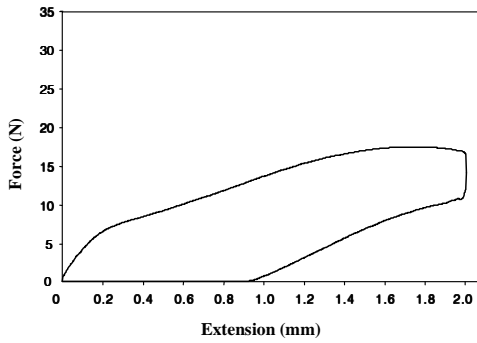
Fig. 4. 32 Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles (Test temperature; $R_s+10^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



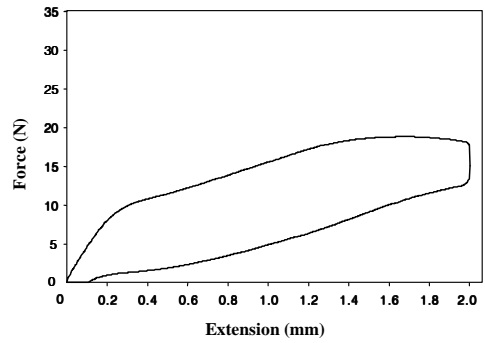
(a)



(b)

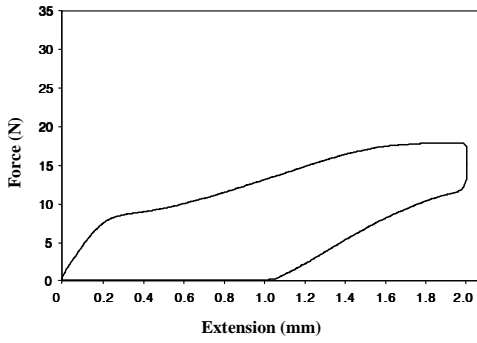


(c)

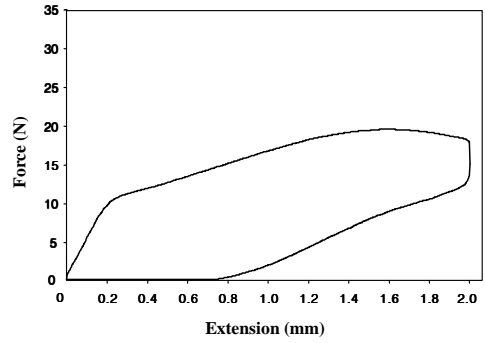


(d)

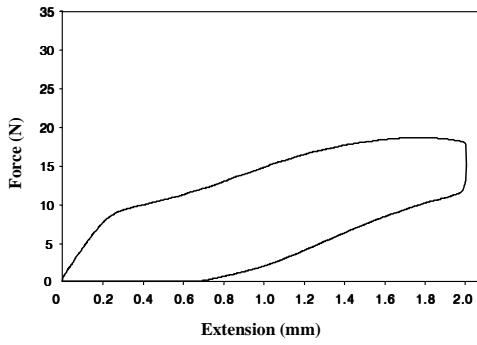
Fig. 4. 33 Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles (Test temperature; $R_s = -10^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



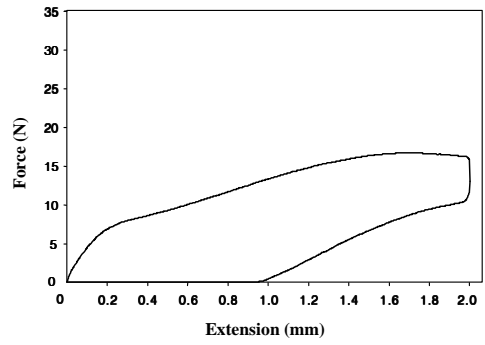
(a)



(b)

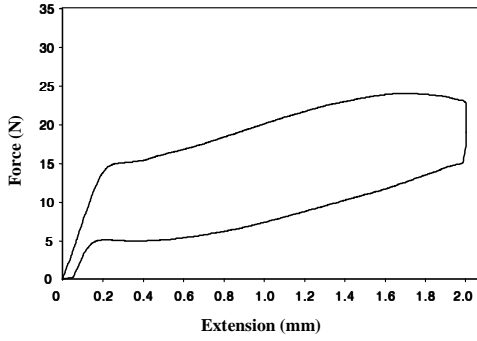


(c)

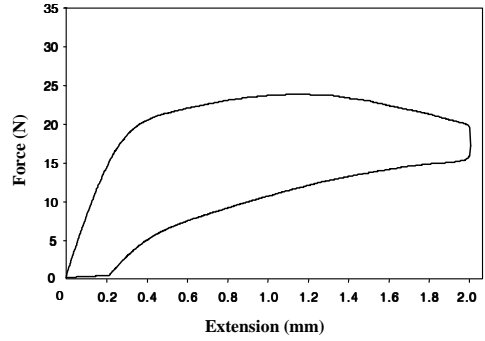


(d)

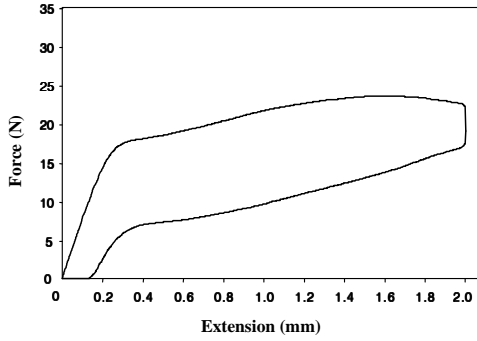
Fig. 4. 34 Force-Displacement curves of as-received wires with the number of cycles (Test temperature; Rf to Ms+10°C); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



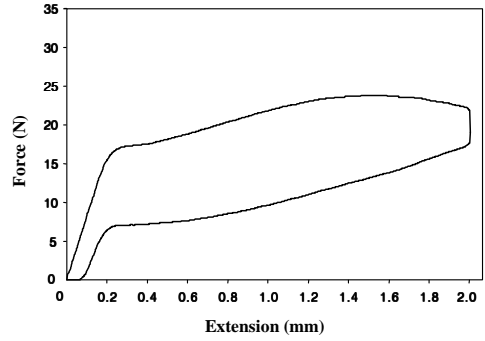
(a)



(b)

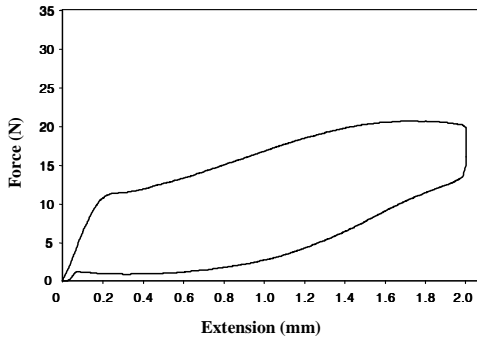


(c)

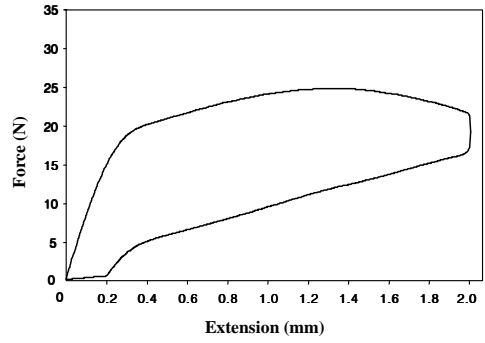


(d)

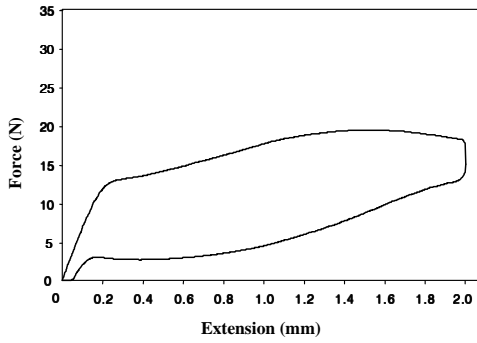
Fig. 4. 35 Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles (Test temperature; $R_s+30^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



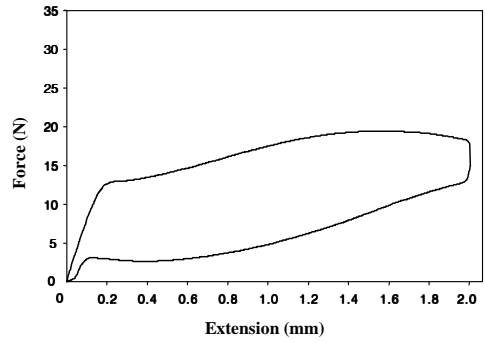
(a)



(b)

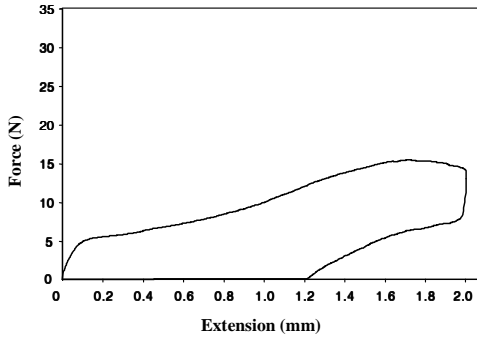


(c)

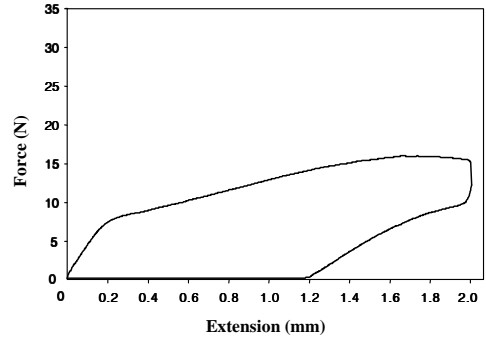


(d)

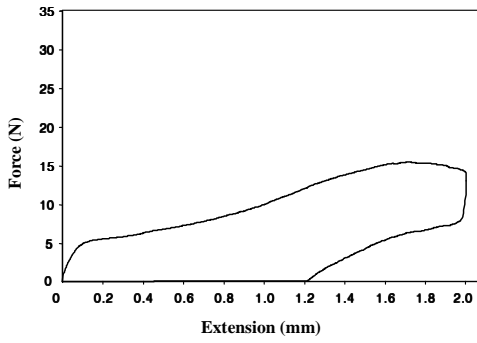
Fig. 4. 36 Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles (Test temperature; $R_s+10^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



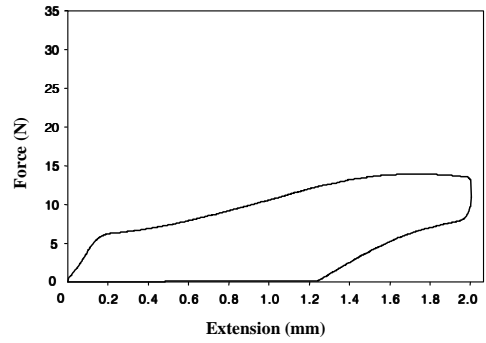
(a)



(b)

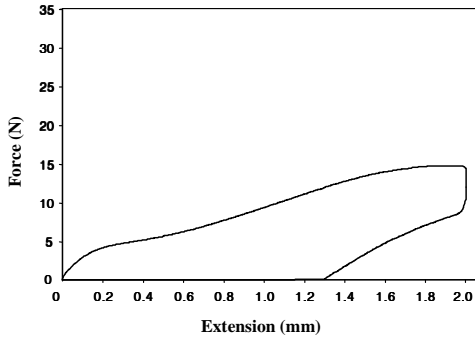


(c)

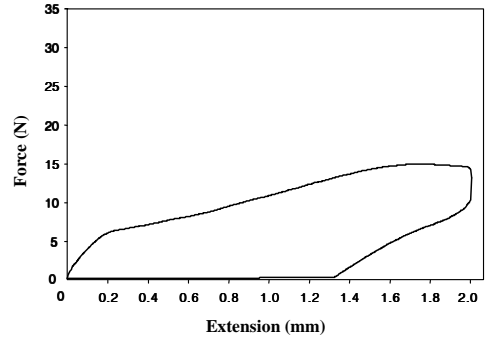


(d)

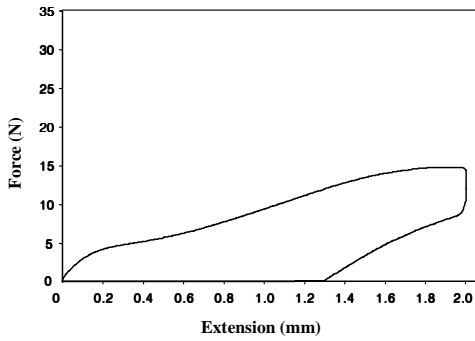
Fig. 4. 37 Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles (Test temperature; Rs-10°C); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



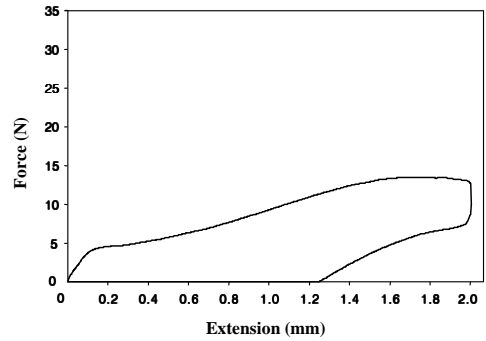
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. 38 Force-Displacement curves of wires annealed at 500°C with the number of cycles (Test temperature; R_f to $M_s+10^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .

제 5 장 결 론

선재 형태로 냉간된 Ni-Ti계 합금을 어닐링처리한 후 변태특성과 및 초탄성 거동을 조사하였다. 또한 여러 온도에서 어닐링처리된 Ni-Ti계 합금 선재를 열사이클링하여 변태온도의 변화 및 초탄성 거동 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 어닐링 처리온도가 상승하면 400°C까지는 변태온도가 상승하고 변태온도 구간이 좁아졌으며 이는 어닐링에 의해 내부결합이 소멸되어 변태구동력의 저하하기 때문이다. 그러나 450°C 이상에서는 재결정이 충분히 일어나고 석출물의 석출에 의해 변태온도는 다시 저하하였다.

(2) R상 및 마르텐사이트 변태가 동시에 나타나는 500°C에서 어닐링 시간을 변화시키면 R_s 온도는 크게 변하지 않았으나 M_s 온도는 어닐링시간이 증가함에 따라 상승하였다. 한편 역변태 온도는 어닐링 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 두 개의 분리된 역변태 피크는 하나의 피크로 바뀌었다.

(3) 어닐링 처리온도가 다른 시편을 Af 온도 이상에서 압축변형한 결과, 모상은 압축변형에 의해 일정 변형량 이내에서 탄성변형을 보이다가 모상→응력유기 마르텐사이트 변태에 의한 특징적인 힘-변위 곡선 즉 초탄성 거동을 나타냈다.

(4) 변형온도를 달리하여 힘-변위곡선의 변화를 조사한 결과 변형온도가 $R_s+30^\circ\text{C}$ 의 경우 F_{\max} 및 F_{ela} 은 크게 나타났으나 변형온도가 저하함에 따라 F_{\max} 및 F_{ela} 은 저하하였으며 잔류 변형이 남았다.

(5) 변형온도가 $R_s+30^\circ\text{C}$ 인 경우 어닐링처리한 시편은 as-received 상태보다 F_{\max} 및 F_{ela} 가 감소하였다. $R_s+10^\circ\text{C}$, $R_f-10^\circ\text{C}$ 및 $R_f\sim M_s+10^\circ\text{C}$ 인 경우 400°C 어닐링처리에서 F_{\max} 및 F_{ela} 은 증가하는 경향을 나타냈으나 500°C 및 600°C 어닐링처리에서는 감소하였다.

(6) As-received상태에서 R_s 온도 및 R_f 온도는 각각 21.1°C 및 -4.56°C 이었으나 열사이클링 수가 증가함에 따라 M_s 및 M_f 온도는 각각 2-3°C 저하하였으며

heat flow 는 약간 감소하는 경향을 나타냈다.

(7) As-received상태의 시편을 열싸이클링하여 $R_s + 30^\circ\text{C}$ 의 온도에서 압축시험하여 초탄성거동을 조사한 결과 열싸이클링수가 증가하더라도 임계응력을 크게 변하지 않았으나 탄성응력은 약간 감소하는 경향을 나타냈으며 하중을 제거하였을 때 루프의 경사가 증가함을 알 수 있다. $R_f \sim M_s + 10^\circ\text{C}$ 에서는 잔류 변형이 남아있으며 열싸이클링에 의해 이러한 잔류 변형을 약간 감소하였으며 이는 변태온도의 변화 및 트레이닝 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. T. Tadaki, Y. Shimizu, and Otsuka, *Trans. Japan Inst. Metals*, 27 (1986) 731.
2. J. Van Humbeeck; *J. Phys. IV France* 7, (1997) C5-3.
3. S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka, *Phil. Mag. A*, (1988) 57, 467.
4. T. Tadaki, Y Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka, *Trans. Japan Inst. Metall*, 20 (1986) 899.
5. C. M. Hwang, M. Michile, M. B. Salamon and C. M. Wayman, *Philos. Mag. A* 47 (1983) 31.
6. G. F. Bastin and G. D. Rieck, *Metall. Trans.*, 5 (1974) 1817
7. Yu. N. Koval, V. V. Kokorin and G. E. Monastyrsky. *Scr. Metall.*, 28 (1993) 41.
8. L. Delaey, E. V. Krishran and H. Tas, *J. Mat. Sci.*,9 (1974) 1521.
9. R. Elst, J. V. Humbeeck and L. Delaey, *Mater. Sci & Eng.*, 4 (1988) 644.
10. M. Sade, K. Halter and E. Hornbogen, *Z. Metallkd*, 79 (1988) 487.
11. A. A. H. Hamers and C. M. Wayman, *Scr. Metall.*, 25 (1991) 2723.
12. M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma, *Metall. Trans.*, 17A (1986) 1505.
13. T. Saburi, *Proc. MRS Int. Mtg. on Adv. Mats.*, Tokyo, Vol. 9 (Shape Memory Mater.)
14. T.Tadaki, Y. Nskata, K. Shimizu and K. Otsuka, *Trans. Japan Inst. Metals*, 27 (1986) 731.
15. T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu, *Mater. Trans. JIM*, 31(1990) 262.
16. T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno, *Mater. Trans. JIM*, 33 (1992) 271.

17. K. Otsuka and C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, (1998) 240
18. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic Press, New York, (1978) 211
19. J. Perkins. *Materials Research Society Symposium Proceeding* 21, (1984) 669
20. J. Perkins. and R. O. Sponholz, *Met. Trans.* 15A (1984) 313.
21. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann (1990) 19-203.
22. P. A. Besselink; *J. Phys.* IV, 3 (1997) C5-581.
23. Internet Address; <http://www.sma-inc.com/NiTiSprings.html>, (1996).
24. 권희경, 최창수, 정인상; *열처리공학회지*, 9 (1996) 188.
25. 한국공업규격; *형상기억합금 코일스프링의 정온하중시험법*. D0302, (1993).
26. N. Kayali, S. Ozgen and Ö. Adigüzei; *J. Phys* IV, 3 (1997) C5-317.
27. J. Van Humbeeck; *J. Phys.* IV France 7, (1997) C5-3.
28. S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka, *Phil. Mag. A*, (1988) 57, 467.
29. T. Tadaki, Y Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka, *Trans. Japan Inst Metall*, 20 (1986) 899.
30. C. K. Otsuka and K. Shimizu *Scr. Metall.* 4 (1970) 467.
31. D. R. Stalmans, J. Van Humbeeck and L. Delaey, *Mater. Trans. JIM*, 33 (1992) 289.
32. G. Krauss, *Heat treatment and processing principles*, ASM, New York (1990) 121.

부 록

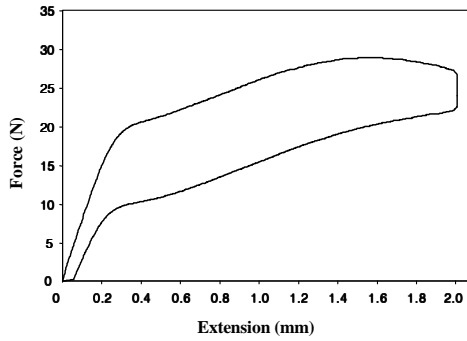
Fig. A. 1 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles(Test temperature; Rs+30°C); (a) 0, (b) 10², (c) 10³ and (d) 10⁴.

Fig. A. 2 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles(Test temperature; Rs+10°C); (a) 0, (b) 10², (c) 10³ and (d) 10⁴.

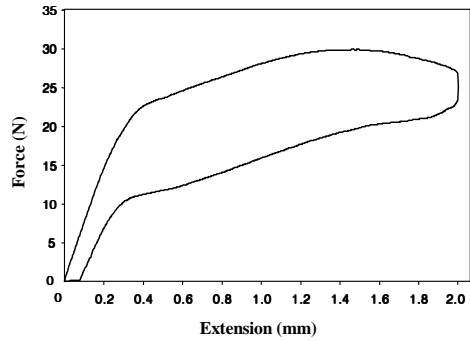
Fig. A. 3 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles(Test temperature; Rf-10°C); (a) 0, (b) 10², (c) 10³ and (d) 10⁴.

Fig. A. 4 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles(Test temperature; Rf-10°C); (a) 0, (b) 10², (c) 10³ and (d) 10⁴.

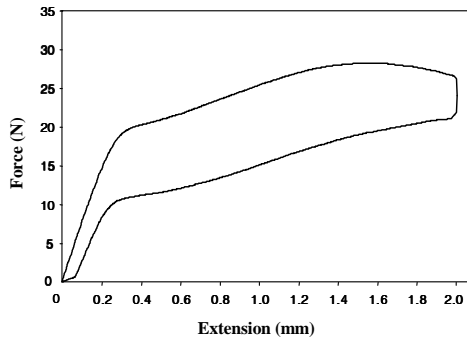
Fig. A. 5 Force-Displacement curves of wires annealed at 600°C with the number of cycles(Test temperature; Ms+35°C); (a) 0, (b) 10², (c) 10³ and (d) 10⁴.



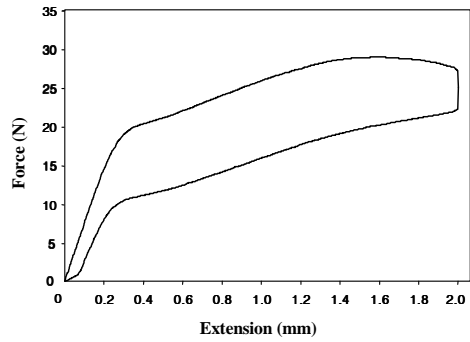
(a)



(b)

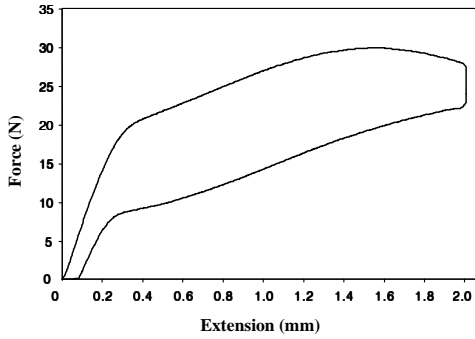


(c)

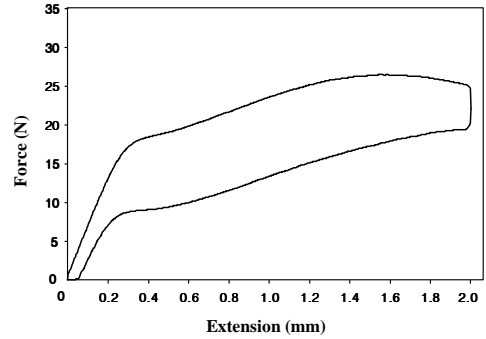


(d)

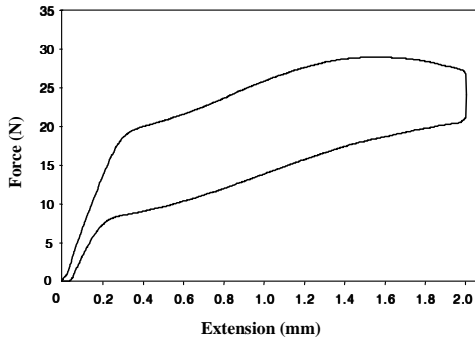
Fig. A. 1 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles (Test temperature; $R_s+30^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



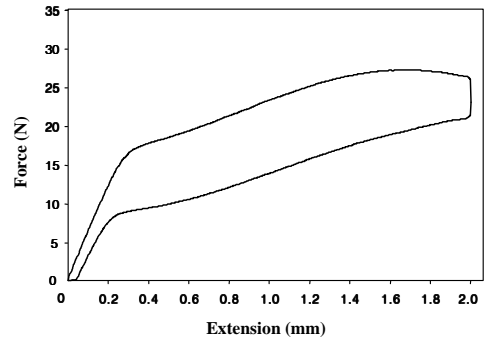
(a)



(b)

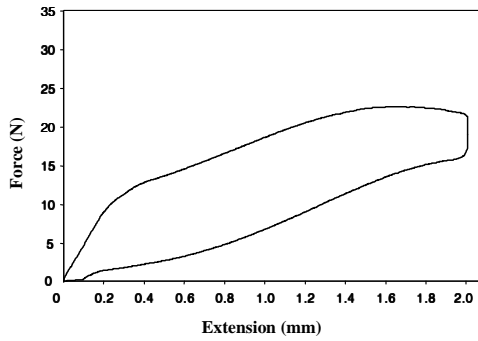


(c)

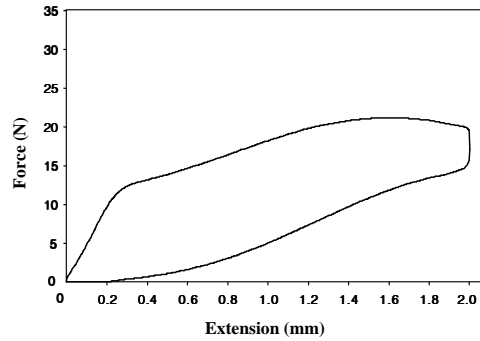


(d)

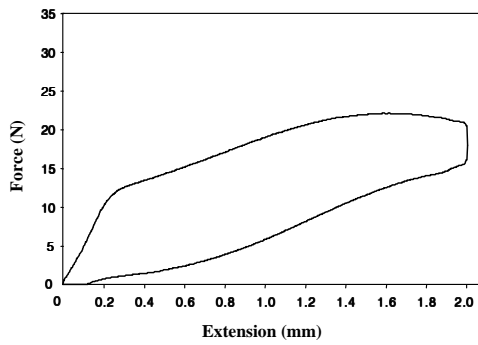
Fig. A. 2 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles (Test temperature; $R_s + 10^\circ\text{C}$); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



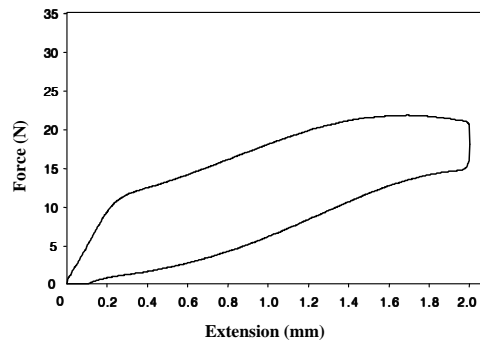
(a)



(b)

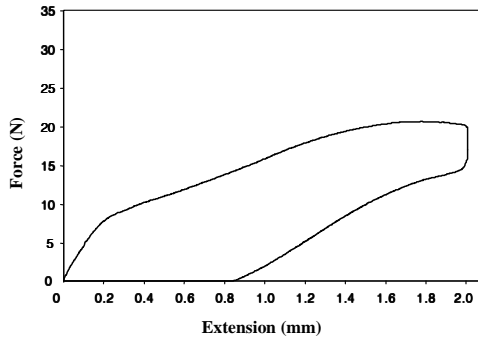


(c)

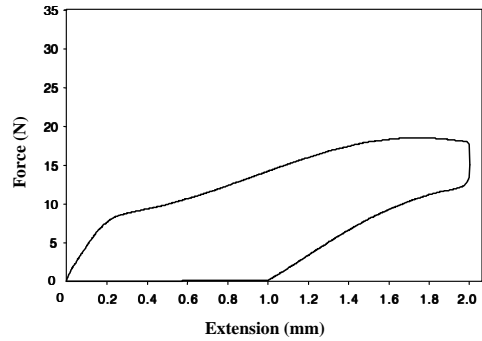


(d)

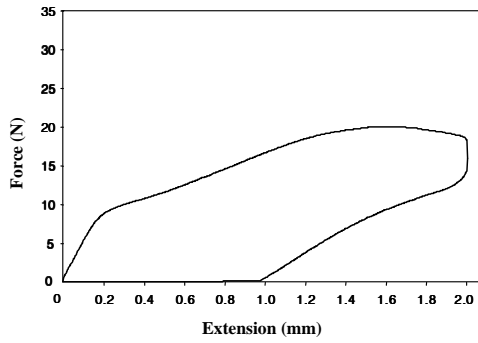
Fig. A. 3 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles (Test temperature; Rf=10°C); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



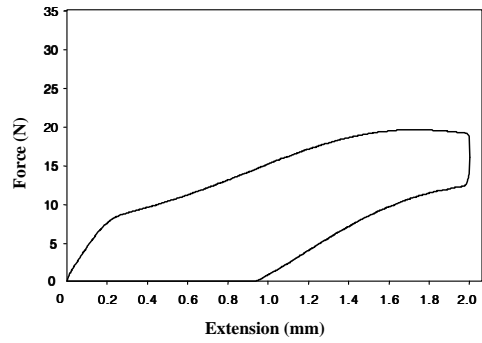
(a)



(b)

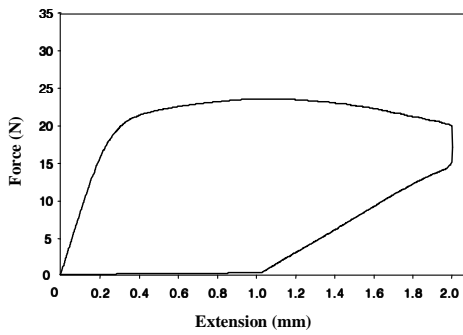


(c)

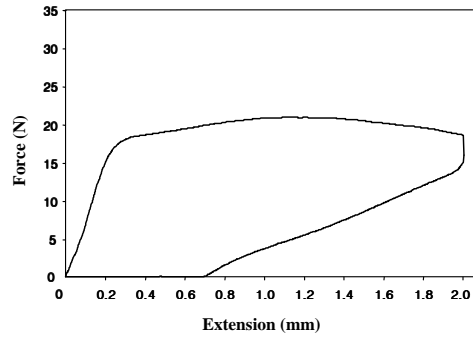


(d)

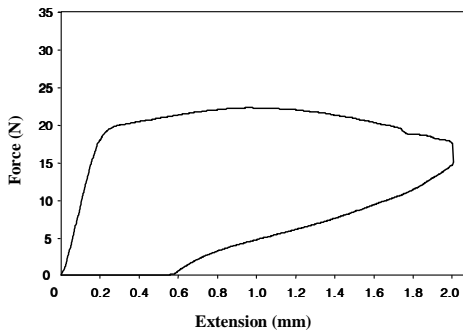
Fig. A. 4 Force-Displacement curves of wires annealed at 400°C with the number of cycles (Test temperature; Rf=10°C); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



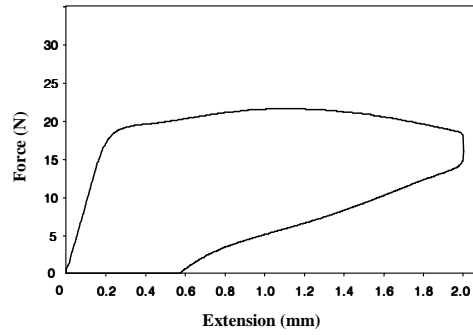
(a) 35°C



(b) 35°C

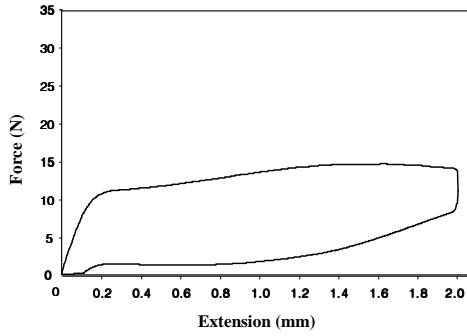


(c) 35°C

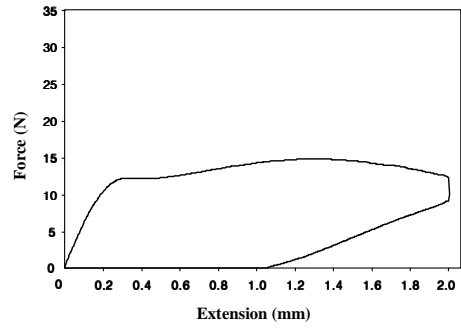


(d) 35°C

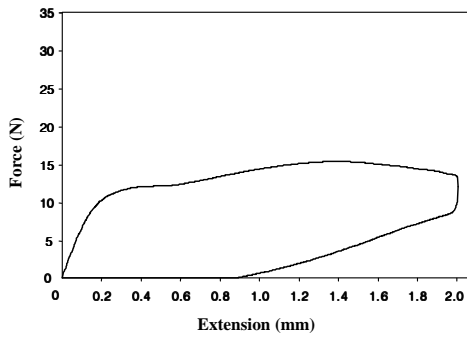
Fig. A. 5 Force-Displacement curves of wires annealed at 600°C with the number of cycles (Test temperature; Ms+35°C); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .



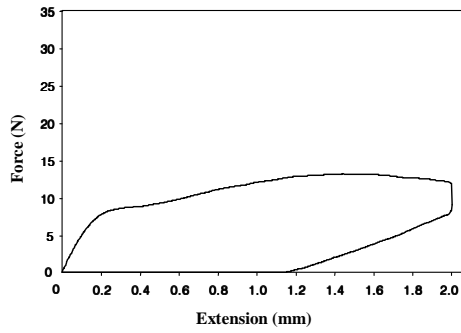
(a) 3°C



(b) -5°C



(c) -5°C



(d) -5°C

Fig. A. 6 Force-Displacement curves of wires annealed at 600°C with the number of cycles (Test temperature; Ms-5°C); (a) 0, (b) 10^2 , (c) 10^3 and (d) 10^4 .

<h3 style="margin: 0;">저작물 이용 허락서</h3>					
학 과	금속공학과	학 번	19742029	과 정	박 사
성 명	한글 : 박 윤 규 한문 : 朴 允 圭 영문 : Park Yoon-Kyu				
주 소	광주 광역시 북구 일곡동 삼호아파트 101동 903호				
연락처	E-MAIL : ygpark@mail.chosun-c.ac.kr				
논문제목	한글: Ni-Ti계 합금 선재의 변태특성 및 의탄성 거동에 미치는 열기계적 싸이클의 영향				
	영문: Effect of Thermomechanical Cycling on Transformation Characteristics and Pseudoelasticity in Ni-Ti SMA wires				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. 					
<p>동의여부 : 동의(O) 조건부 동의() 반대()</p>					
<p>2007년 2월 일</p>					
<p>저작자 : 박 윤 규 (인)</p>					
<h2 style="margin: 0;">조선대학교 총장 귀하</h2>					