### 논 문

# 비정질 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 리본의 결정화 열처리와 형상기억특성 변화

## 김연욱†•윤영목

계명대학교 공과대학 신소재공학과

## Shape Memory Characteristics and Crystallization Annealing of Amorphous Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> Ribbons

Yoen-Wook Kim<sup>†</sup> and Young-Mok Yun

Dept. of Advanced Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

#### Abstract

Ti-Ni-Cu alloys are very attractive shape memory alloys for applications as actuators because of a large transformation elongation and a small transformation hysteresis. Rapidly solidified Ti-Ni alloy ribbons have been known to have the shape memory effect and superelasticity superior to the alloy ingots fabricated by conventional casting. In this study, solidification structures and shape memory characteristics of Ti-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> alloy ribbons prepared by melt spinning were investigated by means of DSC and XRD. Operating parameters to fabricate the amorphous ribbons were the wheel velocity of 55 m/s and the melt spinning temperature of 1500°C. The crystallization temperature was measured to be 440°C. The crystallized ribbons exhibited very fine microstructure after annealing at 440°C for 10 minutes and 460°C for 5 minutes and was deformed up to about 6.8% and 6.23% in ductile manner, respectively. Stress-strain curve of the ribbon exhibited a flat stress-plateau at 64 MPa and this is associated with the stress-induced a B2-B19 martensitic transformation. During cycle deformation with the applied stress of 220 MPa, transformation hysteresis and elongation associated with the B2-B19 transformation were observed to be 4.3°C and 3.6%.

(Received December 23, 2007; Accepted January 19, 2008)

#### 1.서 론

Ti-Ni계 합금은 고강도와 연성을 가진 실용적인 형상기억합 금으로서 가격이 저렴하고, 기계적열적으로 우수한 성질을 가지 고 있으며 무엇보다 뛰어난 형상기억특성으로 엑츄에이터, 온도 센서, 의료용 생체재료, 우주항공재료 등 다양한 분야에서 넓게 활용되고 있다[1]. 특히, 중요한 미래기술이 될 것으로 알려진 능동형 스마트재료로서 높은 가능성을 가지고 있어 학문적으로 나 공업적으로 주목받고 있다. Ti-Ni계 합금에서 Ni을 20 at.% 이상 Cu로 치환할 경우 B2 (cubic)에서 B19 (orthorhombic)로 1단계 변태를 하며 변태변형량은 약 2.7~3.2%로 증가하며, 변 태이력은 약 12~7°C로 감소하기 하기 때문에 열싸이클에 대한 안정성이 우수한 엑츄에이터 등의 구동소자로 사용하기 적합하 다[1]. 형상기억합금을 구동소자로 응용하기 위해서는 박판 혹 은 선재형태로 가공되어야 한다. 그러나 Cu의 농도가 10 at.% 이상인 Ti-Ni-Cu 합금은 소성가공성이 매우 열악하여 선 재나 판재로 가공이 불가능하기 때문에 엑츄에이터로 활용하기 에 제약을 받는다[1,2]. 따라서 bulk material을 연마하는 방법, sputtering을 이용한 박판의 제조 방법 및 급속냉각 기술의 하 나인 melt spinning 방법 등을 고려할 수 있다. 시편을 연마 하는 경우에는 정확한 두께의 제어가 어려운 단점이 있으며, sputtering 법을 이용한 박판의 제조는 각 성분의 증기압 차이 로 인하여 시편의 조성의 차이가 발생하기 때문에 조성에 민 감한 형상기억효과를 얻는 데 많은 어려움이 있다. 그러나 melt spinning 법을 이용할 경우 일반적으로 두께가 30 µm 이상의 연속적인 리본을 제조할 수 있으며 우수한 형상기억효 과를 나타낸다[3,4]. 따라서 리본 형태의 얇은 박판을 제조할 수 있는 melt spinning 급냉응고기술을 Ti-Ni 합금에 비하여 가공성이 열악한 Ti-Ni-Cu 합금에 적용하면 형상기억특성이 우 수하며 난가공성의 문제점을 해결할 수 있기 때문에 엑츄에이 터로의 활용을 기대할 수 있다.

Melt spinning을 이용하여 리본을 제조할 경우 용탕 분사온 도(superheating temperature)와 회전하는 cooling wheel의 속 도를 제어하여 응고속도를 조절할 수 있다. Furuya 등은 Cu 가 10 at% 이하가 포함된 Ti-Ni-Cu 합금 리본을 melt spinning 으로 제조하여 형상기억 특성을 조사하고 그 결과를 주조재와 비교한 결과, 급냉응고된 응고조직 때문에 변태변형률은 증가하 고 변태이력은 감소함을 보고하였다[5]. 특히 Rsner 등은 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>25</sub>-Cu<sub>25</sub> 합금 리본을 제조한 결과 비정질 상이 만들어지고 이것을 열처리함으로서 미세한 석출상이 발견됨을 보고하였지만 마르텐사이트 변테거동 및 형상기억특성에 관한 연구는 수행하 지 못하였다[6].

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>E-mail : ywk@kmu.ac.kr

따라서 본 연구에서는 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 형상기억합금 리본을 melt spinning 법으로 제조하고, 제조된 리본의 상변태거동과 형상기억특성을 조사하였다. 일반적으로 Ti-Ni-Cu 합금에서 Cu 의 양이 증가할수록 비정질형성능이 증가한다고 알려져 있지만, 지금까지 25-30 at.% Cu가 포함된 리본의 경우 비정질 상으로 응고된다고 보고되었다[6]. 본 연구에서는 melt spinning 장치 에서 superheating temperature와 cooling wheel의 속도를 적 절히 조절하여 최대의 냉각속도를 얻음으로서 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금을 비정질 리본으로 제조함으로서 조성 및 응고조직이 균 일한 상태를 유지하고, 적절한 열처리를 수행하여 미세조직을 제어함으로서 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금의 형상기억특성과 기계적특성 의 최적화를 이루고자 하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 모합금은 arc melter를 이용하여 고순도 아르곤 분위기에서 제조하였다. 용해에 사용된 재료는 스폰지 Ti(순도 99.7%), 입상 Ni(순도 99.9%), 무산소 Cu(순도 99.9%) 이며, 시편의 편석을 방지하기 위하여 4회 이상 반복 용해하였 다. Arc melter를 이용하여 모합금을 제조할 때 직경 8 mm, 길이 약 120 mm의 환봉형태로 제조하여 melt spinning의 quarts crucible에 적합하도록 준비하였다. 합금리본의 제조는 환봉의 모합금을 길이 2 cm의 크기로 절단한 후 약 10 g이 되도록 칭량하여 석영관 도가니에 장입하였다. 모합금이 장입된 석영관을 melt spinner에 장치한 후 1x10<sup>-5</sup> Torr의 고진공 하 에서 고주파 용해한 후, 고속으로 회전하는 Cu 냉각휠에 석영 관 하부에 위치한 0.5 mm 직경의 orifice를 통하여 압축 아르 곤 가스와 함께 방사하면서 리본을 제조하였다. 이 때 냉각휠 의 직경은 300 mm이며, 아르곤 가스 압력은 40 kPa이었다. Melt spinning 시 냉각속도에 직접적이고 가장 많은 영향을 주는 변수는 냉각휠의 선속도와 용탕의 분사온도이며, 비정질 리본을 제조하기 위하여 냉각휠의 선속도는 27.5~55 m/sec, 용 탕의 분사온도는 1400~1500℃의 범위에서 조절하였다. 이 때 용탕의 온도는 비접촉식적외선 온도계(a non-contacting infrared thermometer)로 측정하였다.

제조된 비정질 리본의 결정화 및 상변태 거동을 조사하기 위해 시차주사열분석(DSC) 시험을 행하였다. 실험 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 가스를 60 ml/min 의 속도로 흘려주며 실험하였고, 냉각과 가열 속도는 10°C/min으로 하였 으며 냉각 시에는 액체질소를 사용하였다. 본 실험에 사용된 시차주사열분석기는 TA Instrument사의 DSC 2010 모델이었 다. 리본의 미세조직은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 리 본의 단면 관찰을 위하여 cold mounting 시켜 기계연마를 한 후 H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:HF = 10:5:1의 부피비의 에칭액에 약 10~ 20 초간 부식시켜 관찰하였다. 결정화된 리본의 인장거동 및 초탄성 특성을 관찰하기 위하여 인장시험을 행하였다. 실험에 사용된 시편은 열처리온도 440°C에서 10분 동안 처리된 리본 과 열처리온도 460°C에서 5분 동안 처리된 리본이며, 각각 A<sub>f</sub>(오스텐나이트 변태완료) 온도에서 행하여졌다. 형상기억특성 을 조사하기 위하여 정하중열싸이클 시험을 수행하였다. 시험은 30~220 MPa의 부하응력 하에서 이루어졌다. 시료가 완전히 모 상이 되는 온도까지 가열한 후 부하응력을 가하였으며, 변태변 형량이 포화치에 이를 때까지 냉각한 다음, 가열은 회복 변형 량이 포화치에 이를 때까지 수행하였다. 냉각과 가열시 발생하 는 시료의 변형은 LVDT(linear variable differential transformer) 를 이용하여 측정하였다. 온도 매체는 n-프로필알콜을 사용하였 으며, 시료의 가열과 냉각속도는 1°C/min로 하였다.

#### 3. 실험결과 및 고찰

본 실험에서는 melt spinner 공정변수를 조절하여 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 형상기억합금을 완전한 비정질 리본으로 제조하는데 그 첫 번째 목적을 두고 있다. 기본적인 공정변수인 gas pressure, nozzle diameter, gap size는 일반적으로 리본제조에 가장 적 합한 값인 0.4 kgf/cm<sup>2</sup>, 0.5 mm, 0.3 mm로 각각 고정시켰다. 냉각속도에 가장 큰 영향을 주는 변수인 냉각휠의 선속도와 용탕 분사온도(superheating temperature)를 각각 변화시키면서 비정질 리본을 제조하였다. 액상 금속의 점도에 관한 Vogel-Felcher 이론에 따르면, 점도는 용탕의 온도의 증가에 따라 급 격히 감소한다[7,8]. 그리고 낮은 점도의 용탕이 냉각휠에 공급 될 경우, 냉각휠과 용탕이 접촉하면서 향상된 유동성에 의하여 리본의 두께는 급격히 감소한다. 또한 일정량의 용탕이 냉각휠 에 공급될 경우 냉각휠의 선속도가 증가하면 역시 리본의 두 께는 감소한다. 따라서 melt spinner로 리본을 제조할 경우 용 탕의 분사온도와 냉각휠의 선속도가 증가할수록 제조된 리본의 두께는 감소하며 동시에 냉각휠과 리본 표면에 열전달 계수를 증가하게 된다.

본 실험에서 용탕의 분사온도가 1500°C, 냉각휠의 선속도가 55 m/s인 극한의 조건 하에서, 즉 본 실험에 사용된 melt spinner로 얻을 수 있는 최대의 냉각속도로 두께가 23 μm로 가장 얇게 리본을 제조하였다. Fig. 1은 이와 같은 방법으로 제조된 길이가 10 m 이상의 연속적인 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 형상기억 합금 리본을 보여준다. Fig. 2는 리본의 단면을 광학현미경으



Fig. 1. As-spun ribbons fabricated at the wheel velocity of 55 m/s and the superheating temperature of 1500°C.



Fig. 2. Optical micrograph of the amorphous ribbon fabricated at the wheel velocity of 55 m/s and the superheating temperature of 1500°C.

로 촬영한 미세조직 사진으로서 명암의 구분이 전혀 없는 전 형적인 비정질 응고조직을 보여주며, Fig. 3의 as-spun 리본의 XRD 회절실험 결과 역시 어떠한 결정상 피크도 발견할 수 없었다. Ti-Ni-Cu 합금은 일반적으로 Cu의 양에 따라 변화가 있지만, -50~70°C의 온도 법위에서 마르텐사이트변태(austenite ↔ martensite)를 나타낸다[9]. 그러나 Fig. 4의 비정질 리본에 대한 시차주사열분석 시험을 한 결과에 따르면 -150~150°C의 온도 범위에서 어떠한 상변태도 발견할 수 없었다. 따라서 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 형상기억합금을 1500°C 용탕의 분사온도와 55 m/s 냉각휠의 선속도에서 리본을 제조하면 빠른 냉각속도에 의 하여 비정질상으로 응고됨을 알 수 있다.

형상기억특성을 향상하기 위하여 Ti-Ni에 Cu를 첨가하면 상 태도가 복잡해지고, 일반 주조법으로 잉곳을 제조할 경우 단일 상의 응고조직을 얻기 힘들다. 따라서 Fig. 2와 같이 균질한 조성과 응고조직을 갖는 급냉응고된 비정질 리본을 적당한 방 법으로 열처리하여 결정화시키면 형상기억특성이 우수한 Ti-Ni-Cu 합금을 기대할 수 있다. Liu 등은 비교적 비정질형성능이 우수한 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>25</sub>-Cu<sub>25</sub> 합금을 비정질 리본으로 제조하고, 적절



Fig. 3. XRD patterns of the as-spun ribbon and the crystallized ribbon after annealing at 440°C for 10 min.



Fig. 4. DSC curve of the amorphous ribbons fabricated at the wheel velocity of 55 m/s and the superheating temperature of 1500°C.

한 열처리에 의하여 결정화된 리본에서 우수한 형상기억특성을 보고하였다[10]. 따라서 본 연구에서는 지금까지 비정질이 보고 되지 않은 Tiso-Nizo-Cuzo 합금에서 비정질 리본을 성공적으로 제조하였으며, 비정질 리본을 열처리함으로서 미세조직을 제어 하며, 그 결과에 따른 형상기억특성을 조사하였다. Fig 5는 비 정질 리본의 결정화 온도를 분석한 시차주사열분석 시험결과를 보여주며 결정화온도(T,)는 440℃로 분석되었다. 따라서 비정질 리본을 결정화시키기 위하여 결정화온도 부근의 4가지 열처리 온도에서 열처리 시간에 변화를 주면서 Table 1의 열처리 조 건 하에서 어닐링 하였다. 결정화된 리본의 미세조직을 분석한 결과, 결정화온도 미만의 온도에서 어날링한 리본의 경우에는 부분적인 결정화가 이루어졌으며, 또한 결정화온도 이상에서 10분 이상 어닐링할 경우 결정립의 조대화가 이루어졌다. Fig. 6은 440°C에서 10분 동안 어닐링한 리본과 460°C에 5분 동 안 어닐링한 리본의 단면 미세조직사진을 보여주고 있다. 여러 가지의 열처리에 의한 결정화 실험 중 위의 두 어닐링 조건 하에서 grain size가 가장 미세하게 결정화되어 기계적특성과 형상기억특성이 가장 우수할 것으로 사료된다. Fig. 3는 440℃



Fig. 5. DSC curve of as-spun Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> alloy ribbon showing crystallization temperature.

ribbons Annealing temperature Annealing time  $(^{\circ}C)$ (min) 440 5, 10, 30, 60 Тx  $Tx + 20^{\circ}C$ 460 5, 10, 30, 60 Tx - 20°C 420 60 Tx - 40°C 400 60

Table 1. Annealing conditions for crystallization of amorphous





Fig. 6. Optical micrographs of the crystallized ribbon (a) annealed at 440°C for 10 min and (b) annealed at 460°C for 5 min.

에서 10분 동안 어닐링한 리본을 상온(25°C)에서 XRD 회절 실험 결과를 보여주며, 비정질 리본이 완전한 결정화가 이루어 졌으며 어닐링 열처리에 의하여 상온에서 B19(orthorhombic structure) 단일 상 만을 얻을 수 있다.

Fig. 7은 440°C에서 10분 동안 어닐링한 리본과 460°C에 5분 동안 어닐링한 리본의 시차주사열분석 시험 결과이다. Fig. 4의 비정질 리본의 열분석에서는 어떠한 상변태 DSC 피크도 나타나지 않았지만, 결정화된 리본의 경우 가열과 냉각 시 명 확하고 분리되지 않은 흡열 및 발열 피크가 각각 1개 씩 관찰되었다. DSC 곡선상의 피크는 Fig. 3의 상온에서 X-선 회 절시험 결과를 이용하여 상변태 현상을 설명할 수 있다. 결정 화된 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금 리본의 경우 상온에서 B19 마르텐사이트 비태에 기인된 것으로 판단된다. 한편 440°C에서 10분 동안 결정화된 리본과 460°C에 5분 동안 결정화된 리본



Fig. 7. DSC curves of the crystallized ribbons after annealing (a) at 440°C for 10 min and (b) at 460°C for 5 min.

의 시차주사열분석의 DSC 곡선으로부터 마르텐사이트변태 개 시온도(M<sub>s</sub>)를 측정하여 비교하면, 각각 58°C와 55°C로 분석되 었다. 이 결과를 주조법에 의하여 제조된 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금 잉고트[9]의 변태개시온도, 63°C와 비교하면 상당히 낮은 온도 이다. 일반적으로 미세화된 결정립과 같은 결정결함이 증가할 경우 변태온도구간을 확대시키고 변태온도를 저하시키는 것으로 사료된다[11].

440°C에서 10분 동안 어닐링한 리본과 460°C에 5분 동안 어닐링한 리본에 대해 기계적특성을 조사하기위해 인장시험을 수행하였다. Fig. 8은 두 리본에 대한 인장시험 결과이며 인장 시험 시 리본이 B2 모상인 상태에서 변형이 시작되도록 하기 위해 오스텐나이트변태 종료온도(A<sub>f</sub>)에서 인장시험을 하였다. 440°C에서 10 min 열처리된 리본의 경우 응력이 749 MPa 일 때 파단 되며 6.8%의 높은 변형율을 보였다. 이 때 응력-변형 율 곡선을 보면 약 64 MPa 정도에서 기울기가 일정해지고, 그 이상에서는 다시 기울기가 커지는 것을 알 수 있다. 64 MPa 에 서 기울기가 일정한 응력평탄부(flat stress-plateau)가 나타나는 현상은 B2상에서 B19 상으로 변태됨에 따라 나타나는 응력유 기 마르텐사이트변태로서 형상기억합금의 특성을 잘 보여준다. 그 이상의 응력에서 기울기가 다시 증가하는 것은 마르텐사이 트상의 탄성변형과 소성변형이 일어나기 때문이다. 460°C에서



Fig 8. Deformation behaviors of the crystallized ribbons after annealing (a) at 440°C for 10 min (b) at 460°C for 5 min.

5분 동안 열처리한 리본의 인장시험 결과에서도 마찬가지로 75 MPa에서 응력평탄부가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이 역 시 응력유기 마르텐사이트변태에 의해 B2에서 B19으로 변태됨 에 나타나는 현상이며 리본은 703 MPa에 파단되었고, 6.23% 의 큰 변형율이 측정되었다.

인장시험 결과에서 6.8%의 높은 변형율을 보인 440°C에 10분 어날링한 합금 리본에 대해 형상기억특성을 조사하기 위 해 정하중 열싸이클 시험을 수행하였다. 부하응력은 30 MPa에 서 220 MPa까지 변화시켜 가면서 얻어진 온도-변형 곡선을 Fig. 9에 나타냈다. 이 때 정하중열싸이클 시험은 A<sub>f</sub> 이상으로 가열한 후 일정한 하중을 가한 후 냉각을 하게 된다. Fig. 9 의 모든 온도-변형 곡선에서 리본을 냉각하면 M<sub>s</sub> 온도에서 급 격한 변형이 발생하기 시작하는 데, 이는 B2에서 B19로 변태 에 기인한다. 리본을 계속 냉각하면 변형은 M<sub>f</sub>(마르텐사이트변 태 종료온도)에서 거의 포화값에 도달한다. 따라서 M<sub>s</sub>와 M<sub>f</sub> 사이에서 발생하는 변형을 B2-B19 변태에 기인하는 변태변형 량이라 하며 그 값을 Fig. 9에 표시하였다. 그립으로 알 수 있듯이 부하응력을 30 MPa에서 220 MPa로 증가시킬수록 변태 변형량은 1.6%에서 3.6%로 증가함을 알 수 있다. 한편 리본 을 가열하면 A<sub>s</sub> 온도에서 변형은 회복되기 시작하는 데, 이는

B19에서 B2로의 변태에서 기인된다. 계속 가열하면 Ar 온도에 서 변형은 완전히 회복된다. 이때 발생하는 변태이력은 부하응 력이 증가할수록 약간의 감소하며, 220 MPa 부하응력하에서 4.3℃의 아주 작은 변태이력을 보여준다. 동일한 조성의 주조 재의 변태변형량과 변태이력은 각각 2.6%와 8°C인 것으로 보 고되었으며[12], 결정화된 리본을 주조재와 비교할 경우 상당히 큰 변태변형량과 아주 작은 변태이력을 갖는 우수한 형상기억 특성을 보여준다. 이 결과는 리본에서 생성된 미세조직과 관련 이 있는 것으로 사료된다. 일반적으로 Ti-Ni 합금에서 냉간압 연한 판재 및 스퍼터링 박막에서 집합조직을 생성됨으로서 큰 변태변형량과 작은 변태이력을 갖는다고 보고되었다[13]. Fig. 6의 결정화된 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금 리본의 미세조직에서도 어닐 링에 의하여 리본 표면에 수직으로 생성된 미세한 주상조직을 발견할 수 있다. X-선 회절 강도의 이론적 계산에 의하면 B19 마르텐사이트 경우 022 회절피크의 강도가 최대강도를 갖 는다. 그러나 Fig. 3의 어닐링한 리본의 회절강도는 020 회절 피가 최대강도를 갖는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과는 어닐 링한 리본의 미세조직에서 발견된 집합조직에서 기인한 것으로 사료된다. 이러한 집합조직의 리본이 생성되면 B2-B19 변태 시 부하응력에 가장 큰 변형이 발생하는 방향으로 결정립이 배열하기 때문에 주조재에 비하여 큰 변태변형량과 작은 변태 이력을 갖는다고 생각된다.

### 4.결 론

급냉응고법의 하나인 melt spinning 법을 이용하여 비정질 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금 리본을 제조하고, 결정화된 비정질 리본의 상변태거동 및 형상기억특성을 조사한 결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

 Melt spinner에서 1500°C 용탕 분사온도와 55 m/s의 냉 각휠 선속도로 Ti<sub>50</sub>-Ni<sub>30</sub>-Cu<sub>20</sub> 합금 리본을 제조할 경우 최대의 냉각속도를 얻을 수 있어 비정질 리본을 제조할 수 있다.

2. DSC 분석결과에 따르면 비정질 리본의 결정화 온도는 440°C로 분석되었으며, 440°C에 10분과 460°C에서 5분 어닐 링할 경우 완전한 결정화가 이루어졌다. 또한 이와 같은 열처 리 조건에서 미세한 주상조직이 리본표면에 수직으로 생성되는 집합조직을 보여준다.

3. 440°C에 10분 열처리된 리본의 인장시험 결과에 따르면 파괴강도는 749 MPa이며 최대변형률은 6.8%을 나타내었고, 460°C에 5분 열처리한 리본은 703 MPa에서 파괴강도와 6.23% 의 최대변형률을 갖는다. 또한 두 리본의 응력-변형률 곡선에서 B2 상에서 B19 상으로의 응력유기 마르텐사이트변태에 의해 형 상기억합금의 특성인 응력평탄부(flat stress-plateau)가 나타난다. 4. 결정화된 리본의 정하중열싸이클 시험에 따르면 B2-B19 열탄성 마르텐사이트변태의 결과로 220 MPa의 부하응력 하에 서 3.6%의 큰 변태변형량과 4.3°C의 작은 변태이력을 나타내 었다. 이와 같은 우수한 형상기억특성은 비정질 리본의 어닐링 열처리 중에 생성된 미세한 집합조직이 형성되었기 때문이라고 사료된다.

- 35 -



Fig. 9. Temperature versus elongation (under 6 different stresses) curves of the crystallized ribbons after annealing at 440°C for 10 min.

## 참 고 문 헌

- K. Otsuka and X. Ren, Materials Science and Engineering, "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys", 50, 2005, 511-678.
- [2] T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, Master. Trans., JIM, "Shape memory characteristics associated with the B2 ↔ B19 and B19 ↔ B19' transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) alloy", 31(4), 1990, 262-269.
- [3] T. N. Nam, J. H. Lee, D. W. Jung, C. A. Yu, Y. Liu and Y. W. Kim, Materials Science and Engineering A, "Transformation behaviour of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu alloy ribbons with nano Ti2Ni particles", 449-451, 2007, 1041-1044.
- [4] Y. W. Kim and T. H. Nam, Scripta Materialia, "The effect of the melt spinning processing parameters on the martensitic transformation in Ti50-Ni35-Cu15 shape memory alloys", 51(7), 2004, 653-657.
- [5] Y. Furuya, H. Kimura, M. Matsumoto and T. Matsumoto, Trans. Mater. Res. Sco. Jpn. B, 18, 1993, 1033 - 1036.
- [6] H. Rösner, A.V. Shelyakov, A.M. Glezer, K. Feit and P. Schloβmacher, Mater. Sci. Eng., "A study of an amorphouscrystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory

alloy", A273-A275, 1999, 733-737.

- [7] G.S. Fulcher, Journal of the American Ceramic Society, "Analysis of measurements of the viscosity of glasses", 8(6), 1925, 339-355.
- [8] H. Nagarajan and K. Chattopadhyay, Acta Metall. Mater. 42, 1994, 947-955.
- [9] T.H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, Mater. Trans. JIM, "Cucontent dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys", 31, 1990, 959-967.
- [10] Y. Liu, Mater. Sci. Eng. A, "Mechanical and thermomechanical properties of a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> melt spun ribbon", 354, 2003, 286-291.
- [11] Y. Furuya, M. Matsumoto, H.S. Kimura and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng., "Thermoelastic phase transformation of meltspun Ti50Ni50Cux(x = 0-20at.%) ribbons", A147, 1991, 7-13.
- [12] J.H. Kim, M.S Choi, H.W Lee, T.J. Kim, Y.W. Kim and T.H. Nam, J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Phase transformation behavior and shape memory characteristics of Ti-Ni-Cu alloy ribbons fabricated by melt spinning", 40(7), 2002, 717-722.
- [13] S. Miyazaki, V.N. No, K. Kitamura, A. Khantachawana and H. Hosoda, Int'l. J. Pla., 16, 2000, 1135-1141.