

형상기억합금 개발에 관한 연구

A Study on the Development of Shape Memory Alloys

연구기관
한국과학기술원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “형상기억합금의 개발에 관한 연구”의 최종보고서로 제출합니다.

1988. 6 .

연구기관: 한국과학기술원

연구책임자: 신명철 (정밀금속재료연구실 실장)

연구원: 지광구 (정밀금속재료연구실)

정영훈 (정밀금속재료연구실)

이규환 (정밀금속재료연구실)

손근용 (정밀금속재료연구실)

홍종휘 (위축 연구원)

김철성 (위축 기술원)

오명훈 (위축 연구원)

임상혁 (연구 조 원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

형상기억합금 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구의 목적은 기능성 금속재료인 형상기억합금을 국산화할 수 있는 제조기술을 개발하고 형상기억합금을 이용하여 새로운 제품을 개발할 수 있는 활용기술을 목적으로 하였다.

30여종의 형상기억합금중 가장 기억성능이 뛰어난 Ni-Ti계는 1961년 발견된 이래 산업에 응용되기 시작하다가 최근 전기전자 기계 및 의료기기 까지 널리 응용되고 있다. 요즘 국내기업에서도 많은 관심을 갖고 있으나 국내에 생산업체가 없어 비싼 값에 수입해야 하므로 경제성이 없고 응용에 대한 기술축적이 없어 답보상태에 있다. 앞으로 세계적으로 자동차와 가전제품등에 대량수요가 예상되어 있어 이에 대한 연구가 필요하다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 형상기억합금중 활발하게 사용되고 있는 Ni-Ti계 합금의 제조기술과 응용기술에 관한 것으로 1차년도에는 변태온도 70℃내외의 합금개발을 2차년도에는 변태온도가 0℃내외의 저온용 합금개발에 이어 당해 년도에는 변태온도 100℃내외의

고온용 형상기억합금 개발 및 제조기술에 관하여 연구하였다.

1. 변태온도의 고온화

Boiler의 steam trap 등과 같이 고온용에 응용하기 위해서는 변태온도를 100℃ 이상으로 상승시켜야 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 Ti 조성의 변화, Ni의 일부를 boron으로 치환, 구속 가열 등 여러가지 방법을 통하여 변태온도의 상승 거동을 조사하였다.

2. 과잉 Ti 조성에서 가역형상기억 효과 발견

과잉 Ti 조성의 Ni-Ti 합금을 구속 시효처리하여 가역형상 기억처리방법을 개발하였다. 이 가역형상기억효과는 thermal actuator 등으로 응용시 구조의 간편화가 기대된다.

3. 반복사용 효과

응용시 가장 중요한 문제인 반복사용에 의한 제반성질의 변화에 대해서 연구하였으며, 열처리 등 공정기술과 응용의 지침이 될 것으로 믿는다. 또한 반복사용 열화의 원인을 규명하여 열화방지 방법을 제시하였다.

4. 외부응력이 변태 거동에 미치는 영향

형상기억합금은 실제 사용시 응용이 걸린 상태에서 사용됨으로 변태온도 회복력 등의 변화가 예상된다. 본 연구에서는 인장응력에 따른 변태온도의 변화 및 변태거동을 관찰하여 응용에 필요한 data를 제시하였다.

IV. 연구개발의 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구는 형상기억합금을 제조하여 이를 활용하기 위한 기술에 관한 것으로 형상기억합금을 제조하고자 하는 회사나 형상기억합금을 기기부품에 활용하고자 하는 부품 제조회사에서 신제품개발을 위한 기본 자료로 활용할 수 있을 것이다.

특히 고온에서 응용할 수 있는 형상기억합금의 개발로 응용분야가 더욱 넓어질 것으로 기대된다. 또한 본 연구에서 발명한 가역형상기억효과는 고온형상과 저온형상이 기억되므로 bias spring이 필요없이 구조의 간편화가 예상된다. 반복사용효과나 응력하에서의 변태 거동에 관한 연구는 형상기억합금의 제조공정과 응용에 좋은 참고자료가 되리라 믿어 마지 않는다.

여 백

SUMMARY

I. Title

A study on the development of shape memory alloys.

II. Objects and Importance of Research

The major objects of this research are developing the technology of fabrication and application of shape memory alloys. Ni-Ti alloy, which has the most superior memory property among 30 kinds of shape memory alloys, has been widely used to various industries, such as electronics machinery and biomedical appliance. Recently, in our country, there are many companies which have interest in application of shape memory alloys. However, they should import the alloys at high price and have no technology of applying the alloys. And expectation of great amount of application to automobile, home appliance and machinery in the near future leads to the necessity of this research.

III. Scopes and Contents

The major contents of this research are as follows.

1. Increasing the transformation temperature.

In order to apply the Ni-Ti alloy to stream trap,

transformation temperature above 100°C should be obtained. We have succeeded in obtaining A_t about 100°C by adjusting Ti, by substituting B for Ni or constraint aging.

2. Discovering reversible shape memory effect in Ti-rich alloy

Reversible shape memory effect was discovered in Ti-rich Ni-Ti alloy by constraining aging. This effect make the structure of parts simpler when the alloy is applied as thermal actuator.

3. Cycling effect

Cycling effect which is one of the major problem in application was studied and characterized. This study is believed to play a good guide in fabrication and application. And the method of preventing the cycling effect was proposed by clarification of deterioration mechanism during cycling use.

4. The effect of stress on the transformation behavior

In most cases, shape memory alloy is used under load, so the change in transformation behavior is expected. Data, useful for application, were presented by observing the change in transform temperature under tensile load.

IV. Results and Recommendations

This report, mainly on fabrication and application of

Ni-Ti alloy, is believed to be useful for domestic industrial industries which hope to fabricate or apply it. Especially, application field is expected to get wider by the development of Ni-Ti alloy for high temperature use and reversible shape memory effect will lead to simplification of the structure because bias spring is not necessary. Study on the cycling effect and transformation behavior under load will be a good guide for fabrication and application.

여 백

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	15
Chapter 2. Literature Survey	18
1. Phase Transformations in Ni-Ti Alloy	19
2. The Effect of Alloy Composition on Transforma- tion Temperatures	22
3. Reversible Shape Memory Effect	26
4. Cyclic Deformation Test Method	28
Chapter 3. Alloy Making and Experimental Method	32
1. Composition	32
2. Melting	33
3. Homogenizing and Hot Working	34
4. Cold Working	34
5. Measurement of Transformation Temperature	35
6. Measurement of Displacement	36
7. Cyclic Deformation Test	40
8. Observation of Microstructure	43

Chapter 4. Experimental Results and Discussions	44
1. Effect of Alloy composition on Transformation	
Temperature	44
2. Reversible Shape Memory Effect in Ti-Rich	
Ni-Ti Alloy	53
3. Effect of Cyclic Deformation	65
4. Effect of External Stress on Transformation	
Behavior	83
Chapter 5. Couclusion	99
Reference	101

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 이론적 고찰	18
제 1 절 Ni-Ti 의 상변태	18
제 2 절 변태온도에 미치는 합금조성의 영향	22
제 3 절 가역형상기억효과	26
제 4 절 반복사용에 의한 특성변화	28
제 3 장 합금제조 및 실험방법	32
제 1 절 조성 선정	32
제 2 절 용 해	33
제 3 절 균질화 처리 및 고온 가공	34
제 4 절 냉간가공	34
제 5 절 변태온도 측정	35
제 6 절 길이등 변위측정	36
제 7 절 반복변형에 관한 시험	40
제 8 절 미소조직 관찰	43
제 4 장 실험결과 및 고찰	44
제 1 절 변태온도 거동	44

제 2 절	Ti-rich 형상기억합금에서의 가역형상기억효과	53
제 3 절	반복변형효과	65
제 4 절	외부응력이 변태 거동에 미치는 영향	83
제 5 장	결론	99
참고문헌		101

제 1 장 서 론

1961년 발견된 Ni-Ti계 형상기억합금은 30여종의 형상기억합금중 기계적성질, 내식성 및 기억특성이 뛰어나 치열교정용 wire, pipe connector 브래지어 thermal actuator 등 상품화에 성공하였다. 특히 가까운 일본에서는 10여개의 형상기억합금의 제조회사가 있으며, 매년 수천편의 특허가 출원되고 있고, 형상기억합금의 개발 및 응용에 관한 국가적 차원에서의 지원이 활발하다. 현재 국내에서는 한 두 회사에서 형상기억합금의 제조를 시도할 단계에 있고, 몇몇 회사에서는 형상기억합금을 thermal actuator 등 부품으로 응용을 시도중이다. 또한 금성사(株)는 본 연구진과 공동으로 연구를 수행하여 Ni-Ti계 형상기억합금을 가전제품의 온도제어 장치에 적용하여 현재 상품화에 들어 갔다.

그러나 국내에서는 아직 상업적으로 제조하는 회사가 없어 엔高에도 불구하고 기본 소재를 일본에서 수입하여 사용하고 있어 경제적 부담이 크고, 또한 응용에 필요한 기술이나 data가 축적되지 못하여 실용화가 늦어지고 있다. 따라서 형상기억합금의 국산화와 응용을 위한 soft ware가 절실하게 되었다.

본 연구진은 앞서 2년간의 연구를 통하여 1차년도에는 (1985년도)에는 Ni Ti의 제조방법 및 변태온도 70℃ 이외의 합금개발을 하였으며 2차년도에는 변태온도 0℃ 이하인 저온용 Ni Fe Ti계 형상기억합금의 개발과 높은 열효율을 얻을 수 있

는 열처리등 공정에 관하여 연구하였다. 이번 과제에서는 변태온도 100 ℃ 내외의 고온용 형상기억합금의 개발과 이를 활용시에 일어나는 각종 재질열화 특성에 관한 연구를 아래와 같이 수행하였다.

1. 고온 변태온도를 갖는 Ni-Ti계 형상기억합금의 개발

현재 상업화 되어 있는 Ni-Ti계 형상기억 합금은 대략 60 ℃미만 (예 : 브래지어, 치열교정용 wire, 마쓰시따 에어컨 풍향 조절장치) 으로 등원자조성의 Ni₅₀Ti₅₀ 의 합금으로 열처리하면 비교적 쉽게 원하는 변태온도를 얻을 수 있다. 그러나 등원자조성으로는 60 ℃이상에서 사용할 수 없어, 최근 자동차의 냉각장치 (74 ℃) 전기밥통 (100 ℃ 근방) steam trap (110 ℃ 근방) 에 응용이 시도되면서 고온 변태온도를 갖는 Ni-Ti계 형상기억합금 개발이 필요하게 되었다. 이를 위하여 본 연구에서는 Ti-rich의 Ni-Ti계 조성을 이용하는 방법, Ni의 일부를 boron으로 치환시키는 방법, 구속 시효시키는 방법으로 변태온도 상승기술을 개발하였다.

2. 과잉 Ti 조성에서의 가역형상기억효과 발견

과잉 Ti 조성의 Ni-Ti 합금을 구속시효하여 가역형상기억효과를 발견하였다. 가역형상기억효과는 고온형상과 저온형상 모두를 기억하므로 반복사용시 bias spring 등이 필요없어 구조의 간단화등 이점이 많다. 본 연구에서 개발한 가역형상기억효과는 T.Honma 가 과잉 Ni 조성의 그것에 비하여 냉간가공의 용이하고, 75 ℃~ 115 ℃

의 높은 변태온도라는 장점이 있다. 본 연구에서는 과잉 Ti 합금에서의 가역형상기억효과를 새롭게 발견하여 이의 기구를 규명하였다.

3. 반복사용에 의한 열화현상

형상기억합금은 대부분 일정한 온도 구간에서 수십만번 까지 반복사용되기 때문에 이에 따른 열화특성에 대해서 연구가 반드시 이루어져야 한다. 본 연구에서는 실제 응용시에는 온도, 응력, 변위 등이 주기적으로 바뀌는데에 착안하여, 가장 사용조건에 가깝고 손쉽게 제작할 수 있는 장치로 시판형의 nitinol 엔진을 제작하여 반복사용에 따른 특성변화를 관찰하였다. 특히 열처리온도 strain 변화에 의한 영향을 관찰하였고 각 단계에서의 미세조직 관찰을 통하여 열화의 원인을 규명하였다.

4. 외부응력이 변태온도 거동에 미치는 영향

형상기억합금은 그 회복력을 주로 이용한다. 또한 응력이 걸린 상태에서 가열, 냉각으로 상변태가 일어나기 때문에, 응력에 의한 변태온도의 변화가 예상된다. 따라서 응용시 이러한 문제가 필수적으로 고려되어야 되는데도 불구하고 현재까지 거의 연구가 진행되지 않은 상태이다. 본 연구에서는 인장응력을 이용하여 응력에 따른 변태온도 변화와 변태거동을 관찰하여 응용에 필요한 기초자료로 활용하고자 하였다.

제 2 장 이론적 고찰

제 1 절 Ni-Ti의 상변태

Ni-Ti계 형상기억합금은 처음 고온에서는 C_{2h} 구조인 B_2 상과 저온에서 monoclinic 구조를 갖는 martensite 상만 존재한다고 알려졌다. 그 후 전위나 석출물이 존재하거나¹⁾ Fe 혹은 Al을 Ni나 Ti 대신 치환하는 경우 martensite 변태가 억제되어 B_2 상과 martensite 상 사이에 rhombohedral 구조의 중간상 (R-phase)이 존재한다는 사실이 밝혀졌다. 이 중간 상의 존재는 B_2 의 $\{110\}$ diffraction spot 사이에 $1/3 \{110\}$ extra spot의 출현, martensite 변태 이전의 전기저항 증가 등에 의하여 입증되었다. 또한 최근의 연구에 의해 중간상 변태 이전에 $1/3 \{110\}$ 의 위치에서 약간 벗어나는 extra spot들이 나타난다는 사실이 밝혀져 새로운 상의 존재가 발견되어 'Incommensurate 상'이라 명명되었으며 extra spot이 정확히 $1/3 \{110\}$ 위치에 있는 상은 'Commensurate 상'으로 알려져 있다.

후에 DSC에 의해서 Incommensurate 상은 비열만 변하는 소위 2nd order transition으로, Commensurate 상을 엔탈피 변화를 수반하는 1st order transition에 의한 것으로 밝혀졌다. Ni-Ti계 형상기억합금에서 상변태의 경로는 내부조직에 따라 다른 변태 경로를 밟는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 즉

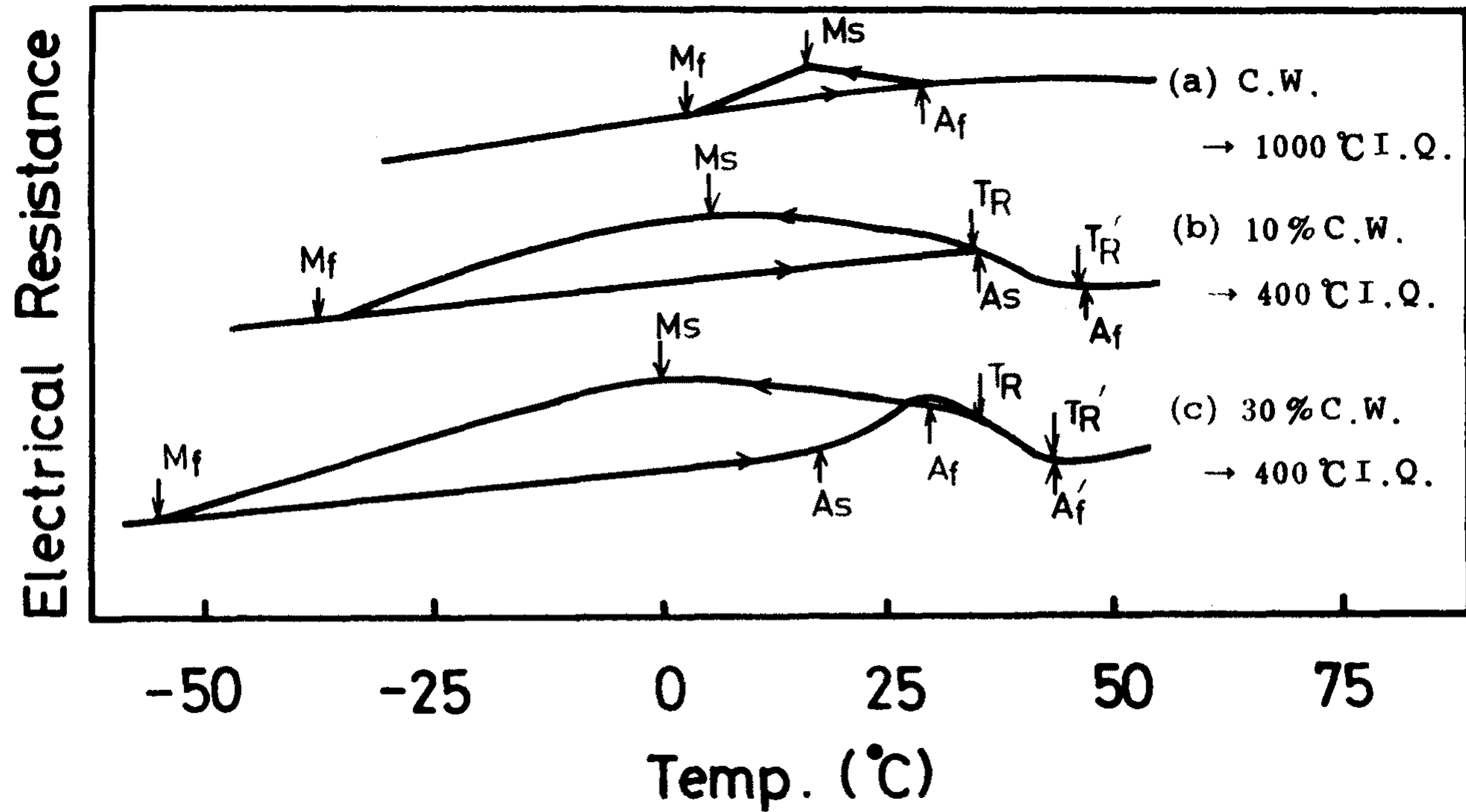


Fig. 1. The electrical-resistance curves for $Ni_{50}Ti_{50}$

의 증감에 의한다. 즉 B_2 에서 냉각시 Incommensulate상, Commensulate상이 형성됨에 따라 internal friction에 의한 내부응력 증가로 전기저항이 상승하게 되고 M_s 에 달하면 martensite의 생성으로 내부응력이 완화되어 전기저항치가 감소하게 된다.

한편 martensite상에서 가열시 앞의 (b)의 경우 전기저항 곡선이 일정하다가 급상승하는 점이 austenite변태 시작온도 (A_s)이고, 다시 거의 일정해지는 점이 austenite변태 종료온도 (A_f)가 된다. (c)의 경우 곡선이 일정하다가 급상승하는 점이 A_s , 상승이 멈추는 점에 A_f , 다시 급강하 하는 점은 중간상이 austenite로 변태하는 온도 (A_s') (A_s' 이 나타나기 위해서는 전위와 석출물이 다량 존재하거나 Fe 혹은 Al으로 치환하여야 한다. (c)에서는 나타나지 않는다)이고, 다시 거의 일정해지는 점은 중간상이 완전히 austenite변태 종료를 한 온도 (A_f')이다.⁴⁾

Commensulate상은 martensite상과 같이 형상기억효과 (최대 1%), 형상회복력 (martensite상이 30 Mpa인데 비하여 10 Mpa 정도)을 갖으며 hysteresis가 2~3 °C로 작아 thermal actuator 등에서는 $B_2 \rightleftharpoons$ Commensulate상의 변태를 이용하는 것이 새롭게 제안되고 있다.

제 2절 변태온도에 미치는 합금조성의 영향

Fig.2에 Ni과 Ti의 농도에 따른 M_s 온도를 나타내었다.⁵⁾ $Ni_{50}Ti_{50}$ 의 등원자 조성에서 Ni 농도가 커지면 M_s 가 급격히 낮아진다는 데에는 이견이 없으나 Ti 농도가 커질 경우에 대해서는 서로의 결과가 일치하지 않는다. Fig.3의 Ni-Ti의 상태도에서 보면 Ni은 450°C이상에서 NiTi 화합물에 고용되기 시작하여 온도 상승에 따라 급진적으로 증가하는데 반하여 Ti은 NiTi 화합물에 고용되지 않으므로 예를 들어 $Ni_{48}Ti_{52}$ 의 조성의 시료라도 과잉 Ti량은 응고시 Ti_2Ni 로 정출되어 실제 matrix는 $Ni_{50}Ti_{50}$ 이 되므로 과잉 Ti는 변태온도에 영향이 없는 것으로 알려졌다. 이 밖에 과잉 Ni 조성의 경우 열처리 온도 및 시간에 따라 변태온도가 변하는데 이에 대하여는 이미 설명한 바 있다.⁶⁾

한편 제 3 원소의 치환에 의한 변태온도 변화는 Fig.4에 나타내었다.⁷⁾ 이 그림에서 보면 Ti을 Zr으로 또 Ni를 Au로 치환하면 변태온도가 상승하는 것으로 나타났는데 Zr for Ti의 경우 후에 오히려 변태온도가 낮아지는 것으로 확인되었으며⁸⁾ Au for Ni의 경우 경제성이 없다. 최근 변태온도 상승을 목적으로 T.Honma는 Ni을 Pd 혹은 Cu로 치환하는 방법을 시도하였으며 그 결과는 Fig.5와 같다.⁹⁾

이 그림에서 보면 두 합금 모두 10%까지는 변태온도를 오히려 낮추다가 그 이상에서 부터 변태온도를 상승시키는데 이는 $B_2 \rightleftharpoons monoclinic\ martensite$ 의 변태가 $B_2 \rightleftharpoons orthorhombic$

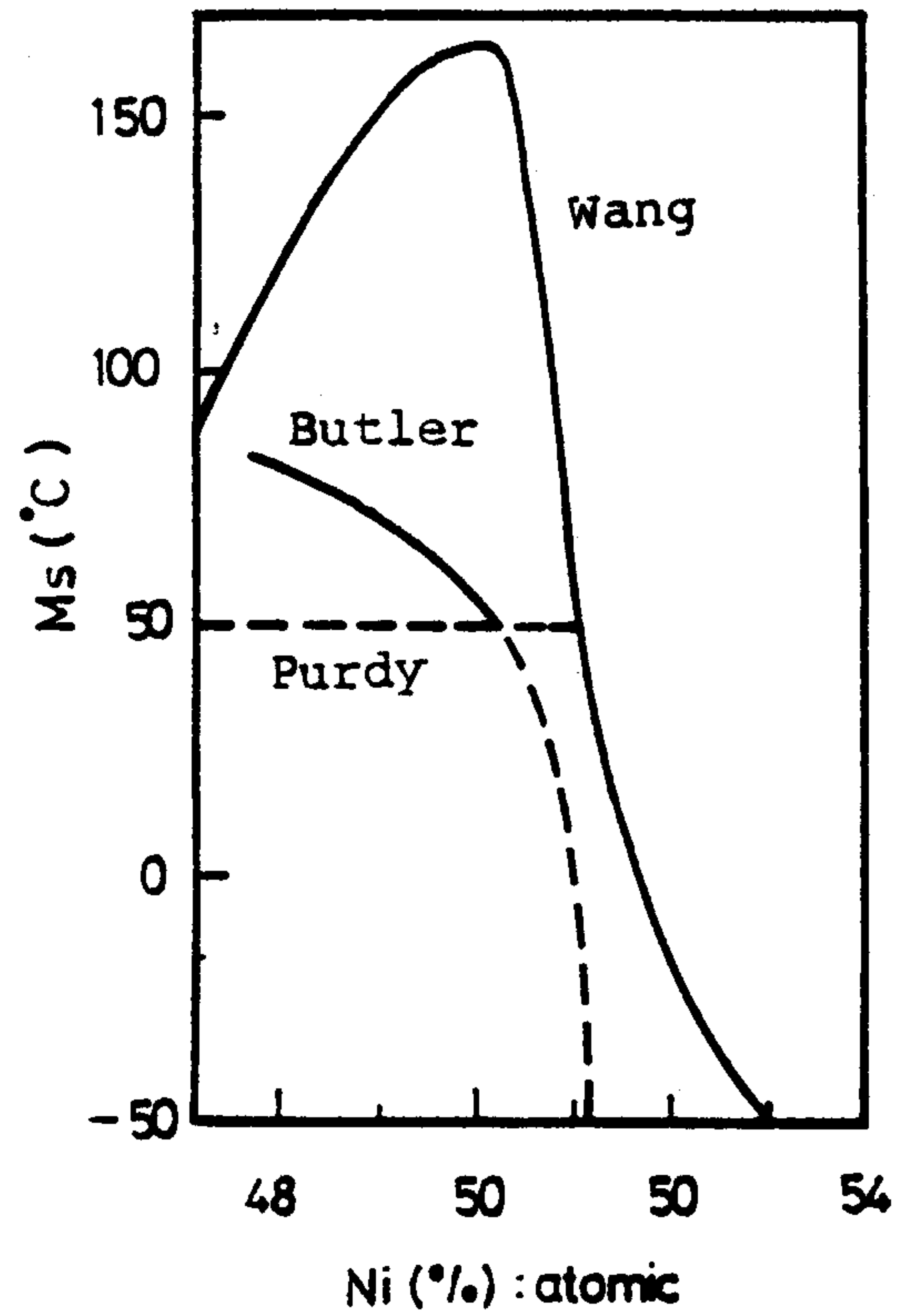


Fig. 2. The effect of Ni content on M_s .

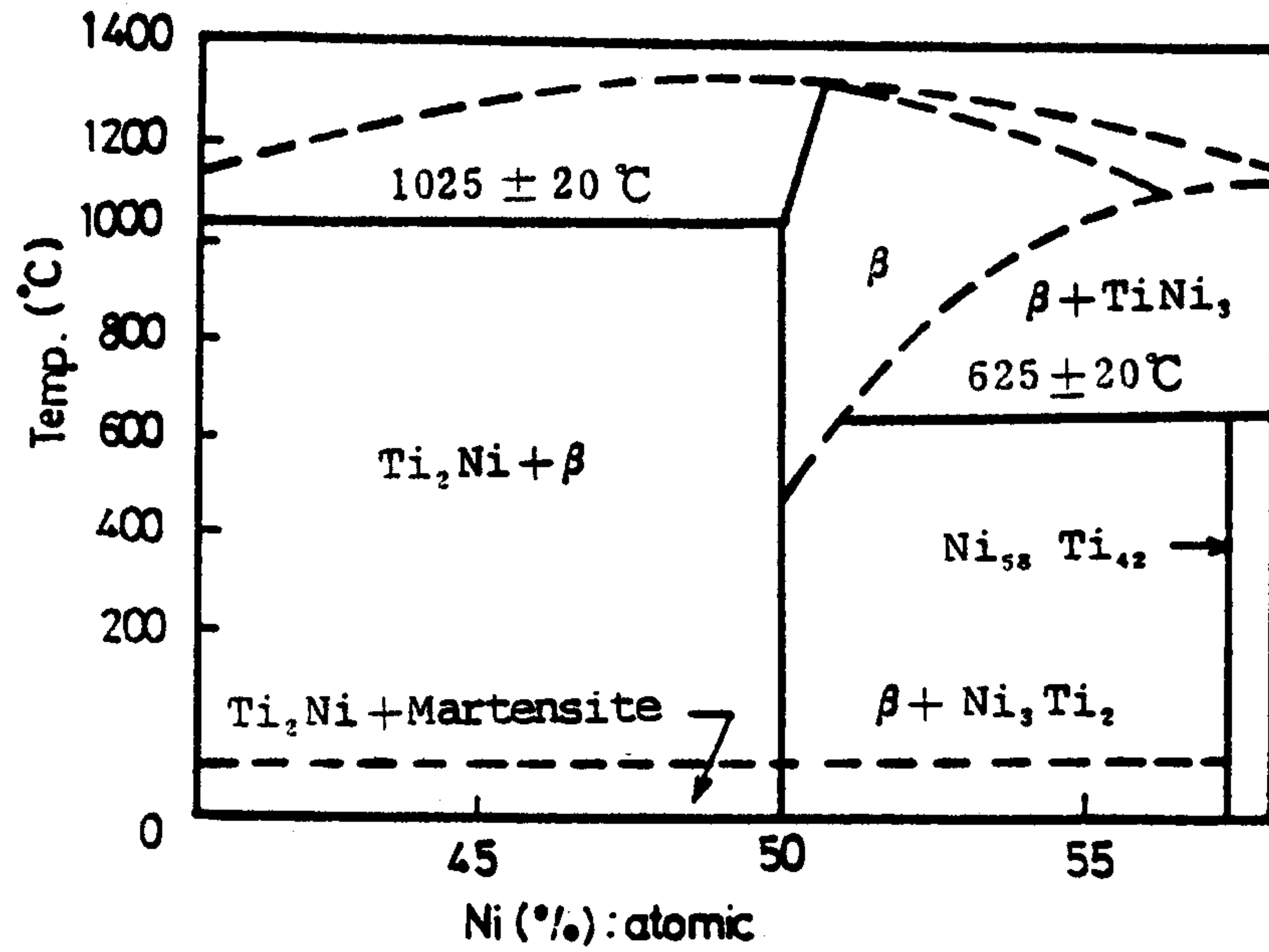


Fig. 3. The Ni-Ti phase diagram for near equi-atomic.

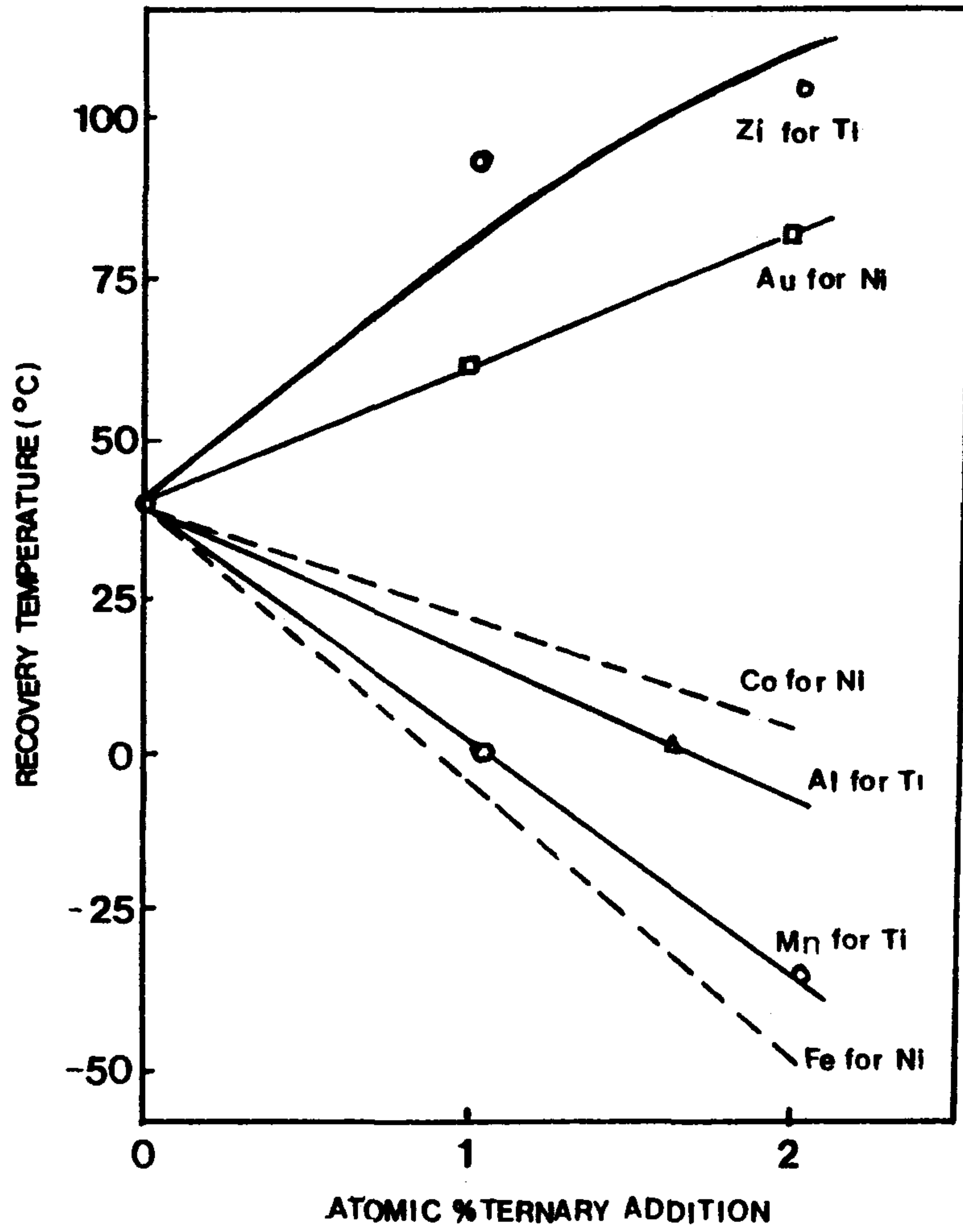


Fig. 4. Effect of substitution ternary additions on the recovery temperature of NiTi

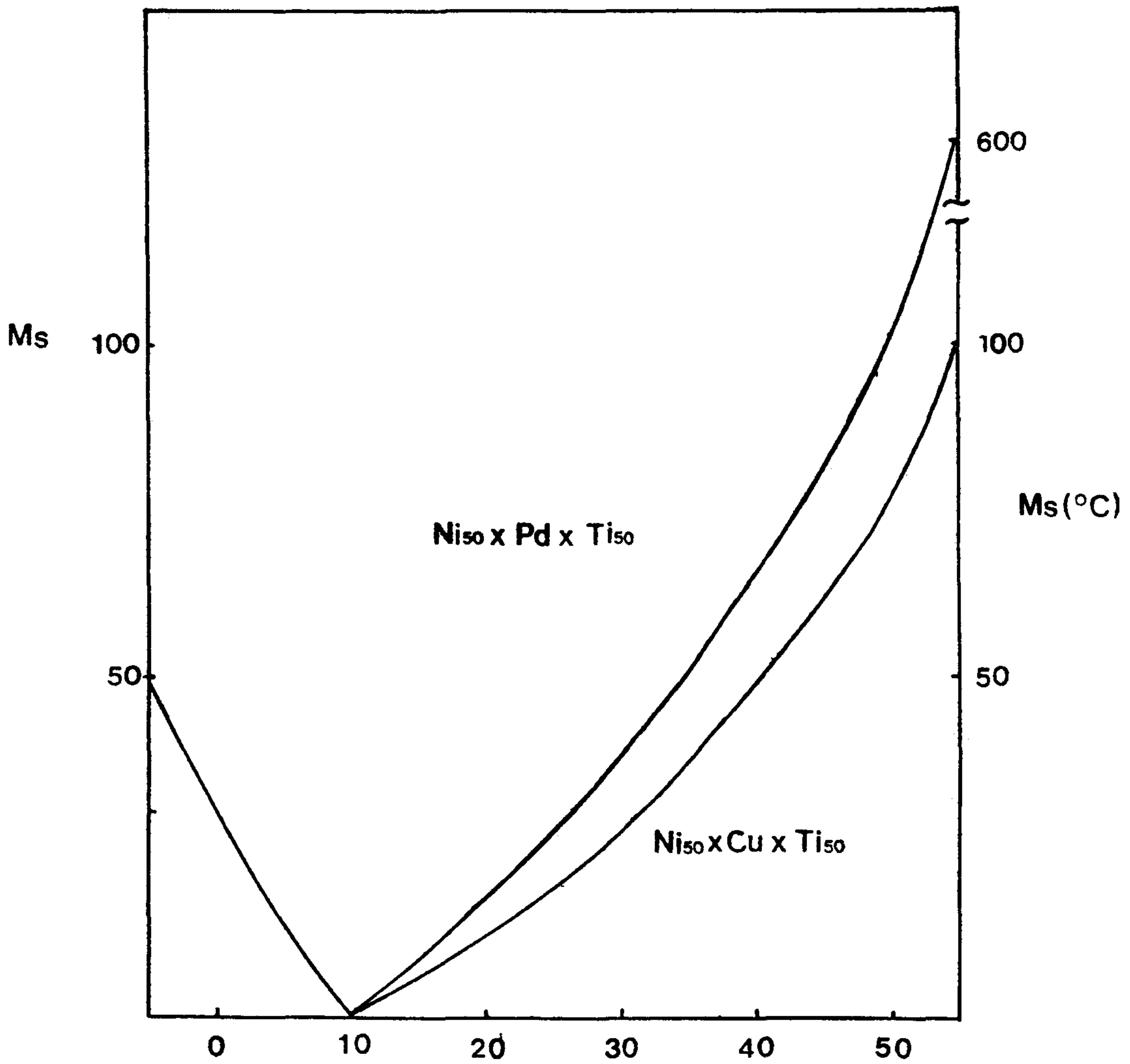


Fig. 5. Effect of substitution Cu or Pd for Ni on M_s temperature

martensite로 바뀌기 때문이다. Cu치환의 경우 변태온도 상승효과가 나타날 정도이면 brittle해서 응용이 불가능하고, Pd 역시 가공이 어렵고 고가인 관계로 실용상에 문제가 있다.

이밖에 Enami 등은 Cr 등으로 치환을 시도하였으나 아직 뚜렷한 결과는 얻고 있지 않다.⁹⁾

제 3절 가역형상기억 효과

형상기억효과란 냉각중에 열탄성 martensite가 생겨 큰 변형을 가하여도 가열하면 원상으로 회복되는 것으로, 다시 냉각하면 형상 변형을 나타내지 않는 소위 1방향 형상기억을 말한다. (Fig.6). 그러나 어떠한 처리에 의해서 냉각에 의해서도 변형이 일어나고 다시 가열하여도 원상으로 회복하는 즉 고온상과 저온상의 형상이 모두 기억되는 소위 two-way memory (가역형상기억) 효과가 나타난다. 이러한 가역형상기억효과는 처음 severe deformation이나 cyclic deformation에 의해서 발견되었고, 전위에 의해서 생긴 것으로 생각되었으며 기억 가능한 strain 0.5% 정도였다. 최근 T.Honma^{10,11)} 등은 과잉 Ni 조성의 Ni-Ti 합금을 용체화 처리 및 구속시효방법을 통하여 전방위 기억효과 (All Round Shape Memory Effect)를 발견하였는데 기억 strain이 1.3%로 매우 큰 것이었다.

후에 이 효과는 구속시효시 석출된 $Ni_{14}Ti_{11}$ 의 미세한 석출물에 의한 것으로 판명되었다.¹¹⁾ 이처럼 Ni-Ti계 형상기억 합금

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

Fig. 6. Schematic illustration for various shape memory effect

에서는 전위나 미세한 석출물 등 내부응력원에 의해서 martensite 형성시 특정방향으로 Variants가 성장하므로 가역형상기억 효과가 나타난다. 가역형상기억 효과는 온도만에 의해서 가열냉각시 작동되므로 thermal actuator 등에 응용하는 경우, 비가역형상기억효과를 응용할 때에는 bias spring을 써야 하는 등 구조가 복잡해지는 것에 비하여 구조가 간단해 진다는등 장점이 많다.

제 4 절 반복 사용에 의한 특성변화

반복 사용하면 기억특성이 열화한다. 이를 확인하는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 제시되고 있다.

1. M_f 이하에서 변형시킨후 무부하 (no load) 상태에서 가열하여 형상회복시키는 것을 반복하는 방법

Fig.7 (a)와 같이 M_f 이하에서 변형시킨 다음 (a - b) 무부하 상태에서 가열시키는 방법으로 내부조직은 변형전 (a)에는 self-accomodating martensite 형태에서 변형시키면 (b) 응력에 유리한 variants의 확장과 수축 등으로 변형하다가 A_f 이상으로 가열시키면 (d) B_2 로 되는 것이다. 이 방법은 내부조직이 크게 변하기는 하나 응력이 없는 상태이므로 실제 사용조건에는 부합하지 못하는 것으로 생각된다.

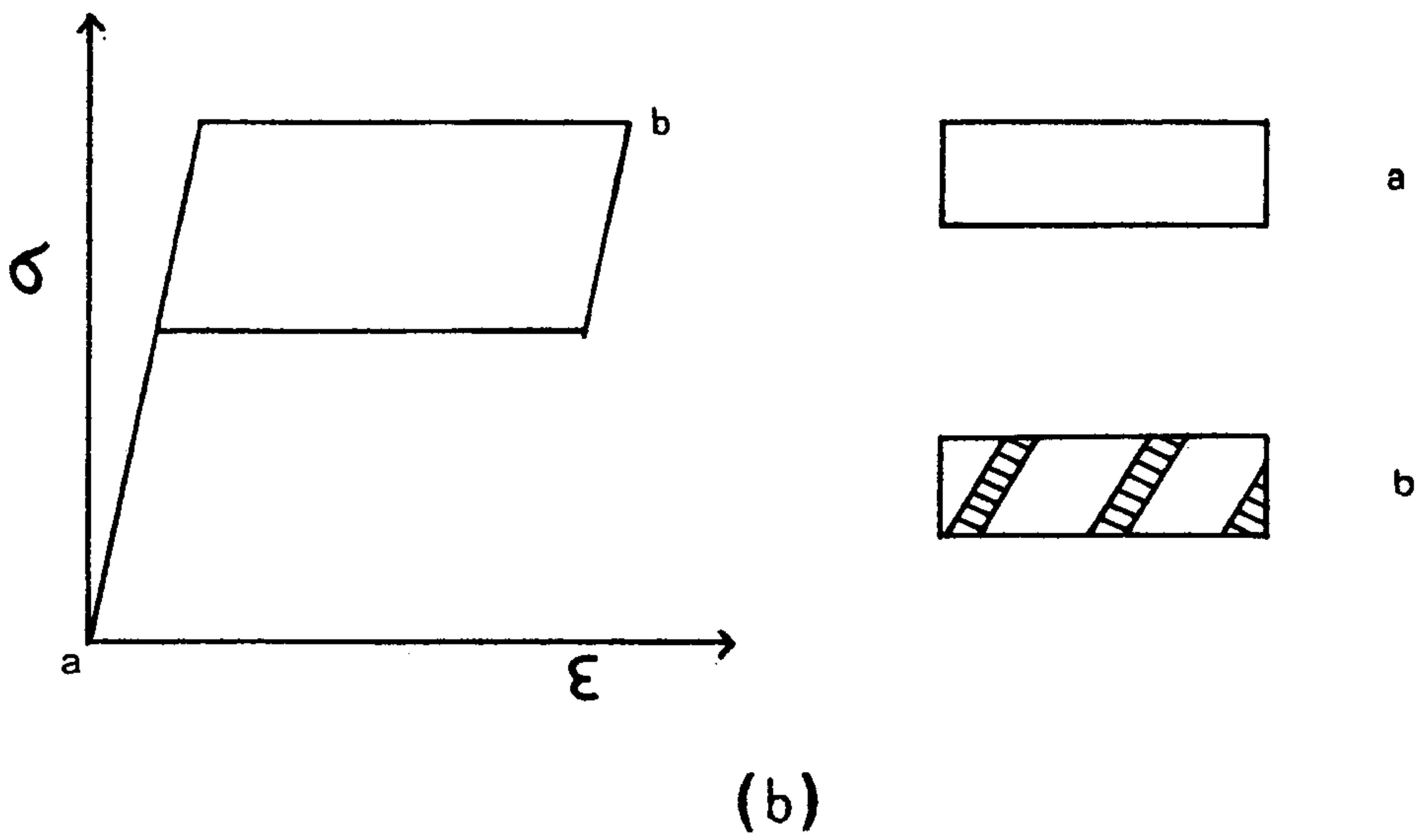
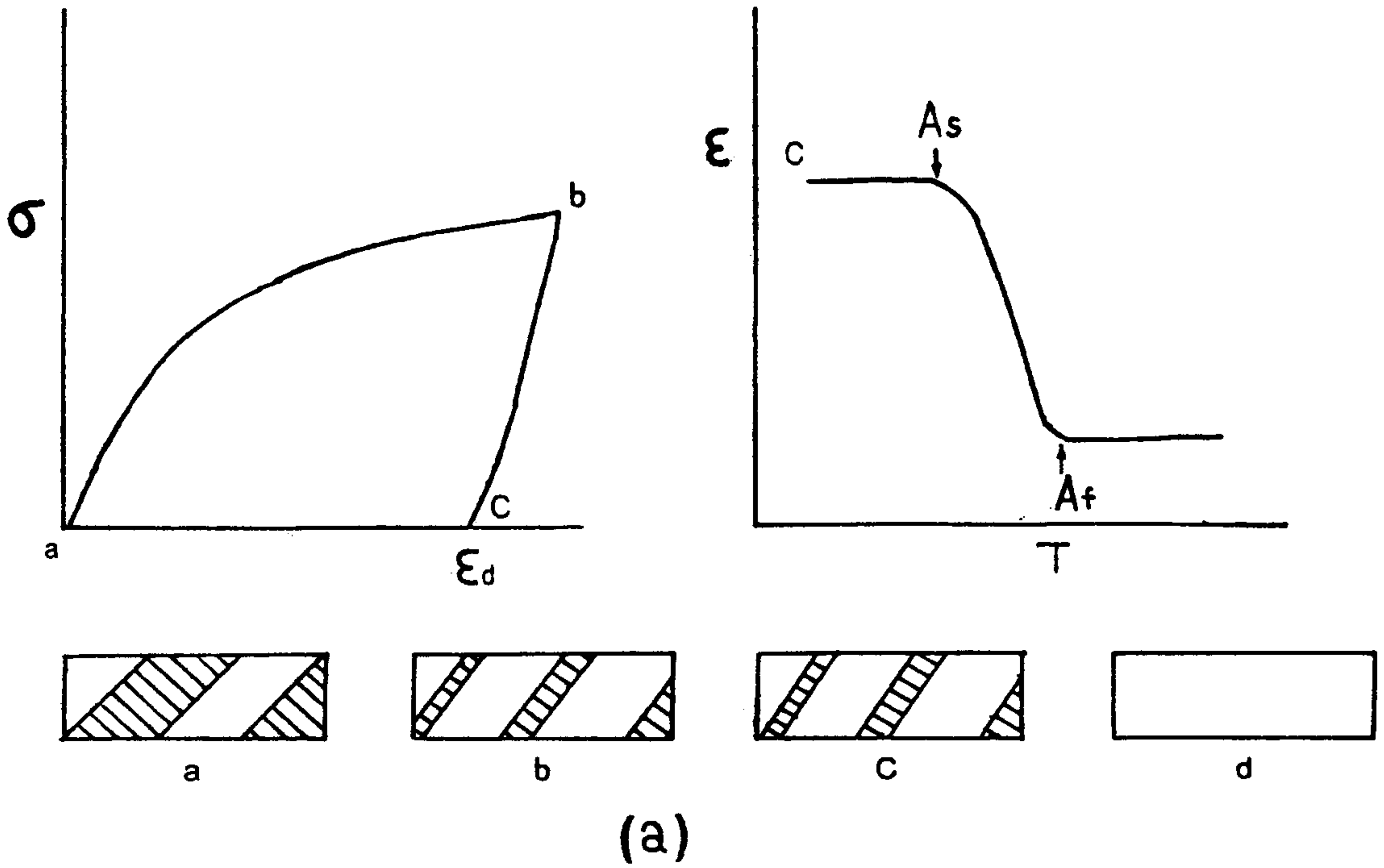


Fig. 7. cycling test method and Microstructure change

2. A_f 이상과 M_f 이하의 온도만 변화시키는 방법¹²⁾

A_f 이상과 M_f 이하로 냉각가열시키는 방법으로 학술적인 연구가 많이 수행되었으나 조건이 미약하다.

3. A_f 이상에서 Loading과 Unloading을 반복하는 방법¹³⁾

Fig.7 (a)와 같이 A_f 이상에서 변형시키면 응력에 의해서 martensite가 유기되고 제하시키면 다시 원래로 돌아오게 되는데 이를 반복한다. 이 조건은 매우 severe하나 온도가 변화하지 않는 문제가 있다.

4. 실제 사용조건

실제 형상기억합금이 응용될때 변하는 조건을 알아보기 위하여 thermal actuator를 예로하여 설명한다. 형상기억합금 coil과 일반금속의 bias spring이 연결되어 온도가 상승하면 형상기억합금이 수축하고 (bias spring이 팽창하고) 온도가 강하하면 bias spring이 수축하게 (SMA coil이 팽창하게) 되어 있다.

(Fig.8)

이러한 선형 thermal actuator가 T_1 (A_f 이상)과 T_2 (M_s 이하) 사이에서 작동한다고 가정하면, bias spring의 수축력과 SMA coil의 수축력이 같은 점에서 평형을 이루게 된다. 따라서 온도 T_1 에서는 A점 T_2 에서는 B점에서 오게 된다. 즉 thermal actuator가 작동될때 거시적으로는 힘, strain, 온도가 반복적으로 변하며 미시적으로는 $B_2 \leftrightarrow$ martensite 변태, martensite variant의 움직임이 수반된다.

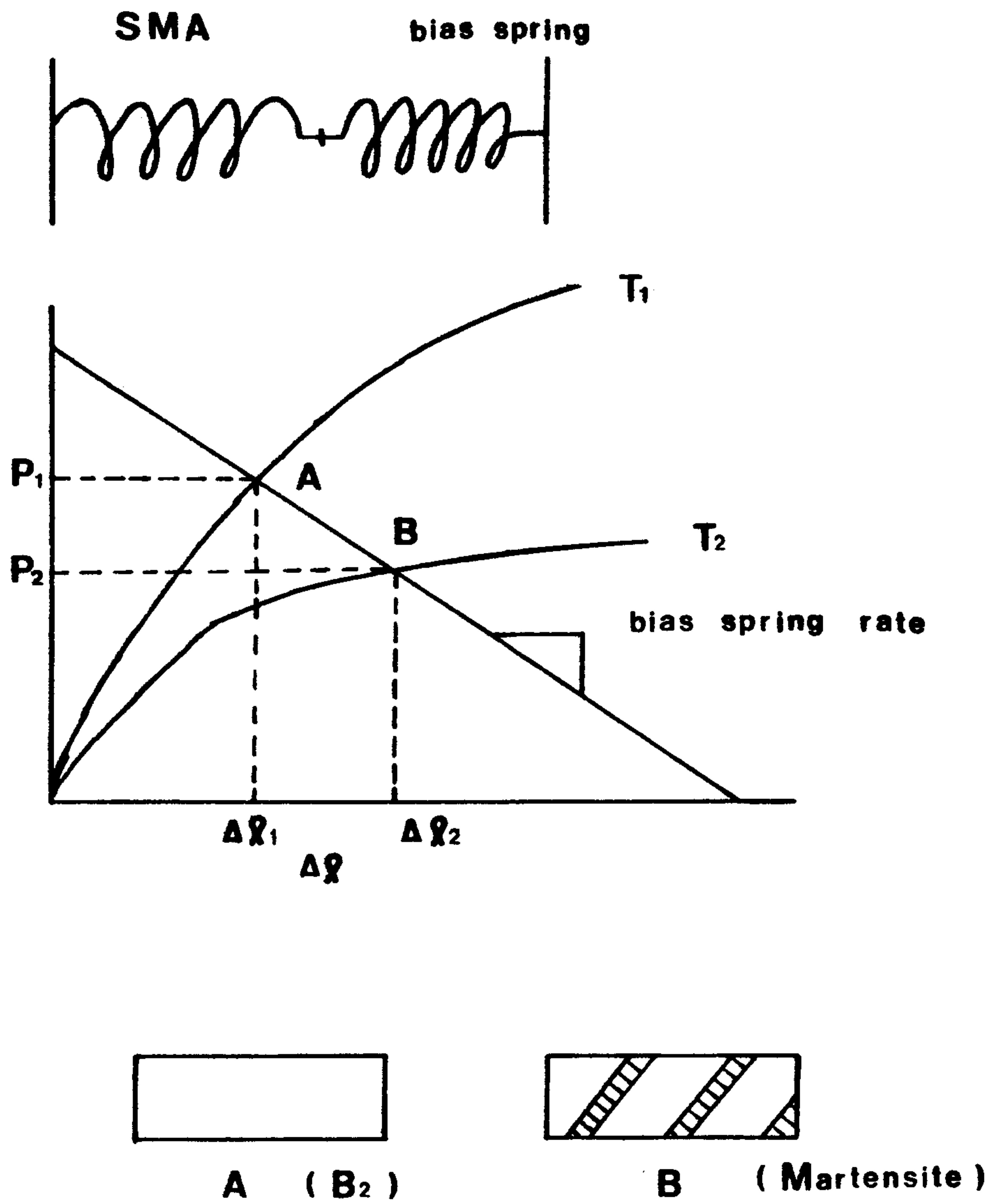


Fig. 8. Changes in various conditions when SMA coil is applied as thermal actuator

제 3 장 합금제조 및 실험방법

제 1 절 조 성 선 정

본 연구에서 제조한 합금조성은 표 1 와 같다.

표 1 . 본 연구에서 이용한 합금조성 (at %)

Element No	Ni	Ti	B	용해 방법
1	50.6	49.4		VIM
2	50.0	50.0		VIM
3	50.0	50.0		VAM
4	49.0	51.0		VAM
5	49.0	51.0		VIM
6	48.5	51.5		VIM
7	49.0	50.0	1.0	VAM
8	48.5	50.0	1.5	VIM
9	46.5	50.0	3.5	VIM
10	49.5	49.5	1.0	VAM

VIM : Vacuum Induction Melting

VAM : Vacuum Argon Arc Melting

100 ℃ 이상 고온 변태온도를 얻기 위해서 Ni 대신 Cu나 Pd로 치환하는 방법이 시도된 예가 있다.⁹⁾

Cu로 치환하는 경우 Ni₄₀ Cu₁₀ Ti₅₀까지는 변태온도가 오히려 감소하다 다시 증가하는데 변태온도 상승효과가 미약하고 Cu가 15% 이상은 가공이 불가능하다는 문제가 있다. Pd 원소도 Ni₄₀ Pd₁₀ Ti₅₀까지는 변태온도를 오히려 감소시키나 Pd가 10% 이상이 되면 변태온도는 증가하나 냉간가공이 불가능하고 Pb가 워낙 비싸므로 실용성에는 문제가 있다.

최근 boron이 변태온도 상승에 효과가 있을 것¹⁴⁾이라는 정보를 얻어 boron을 Ni 대신 치환(표1의 6, 7, 8, 9) 또는 첨가(표1의 10)하는 방법으로 변태온도 상승을 시도하였다.

또한 Ni이 50 at% 이상이 되면 변태온도가 급격히 낮아지는 것에 착안하여 Ti을 50 at% 이상으로 하여 변태온도 상승을 시도하였다.

제 2 절 용 해

용해는 아르곤 아크용해와 진공유도용해법 두 가지를 이용하였다. 유도용해방법은 아크용해에 비해 불순물의 혼입의 단점이 있으나 대량생산이 용이하며 균질한 조성을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 반면 아르곤 아크용해는 고순도의 합금을 제조할 수 있으나 대량생산에 어려워 실험실용으로 적합하다.

아크용해는 본 연구진에서 제작한 기기로 700 Torr의 Ar

압력의 분위기하에서 300 A의 전류를 통하여 50 g의 단추형 주괴를 제작하였다.

유도용해의 경우 graphite 도가니를 이용하였는데 용탕온도는 1350 °C로 유지하였고 가능한 짧은 시간 (10분)에 용해하여 45 × 45 × 130 mm 크기 (5 pound)의 주괴를 제작하였다. 용해시간이 길어지거나 용탕온도가 높아지면 탄소 침입량이 많아지므로 주의해야 한다.

제 3 절 균질화 처리 및 고온가공

주괴는 1000 °C에서 2시간 균질화 처리하였으며, 대형 주괴는 열간 단조를 하고, bottom형 주괴는 열간 압연을 행하였다. 열간 단조나 열간 압연은 850 °C ~ 900 °C에서 행하였다.

열간단조는 신선용 봉재를 제작하기 위해 직경 15 mm까지 하였으며 열간압연재는 다시 냉간압연하여 두께 6 mm까지 행하였다. 고온 가공한 시편은 $H_2O : HNO_3 : HF = 2 : 1 : 1/8$ 용액을 80 °C로 가열하여 1시간 침적하여 산화막을 제거한 다음 약간의 mechanical polishing으로 산화막과 단조시 생긴 결함등을 제거하였다.

제 4 절 냉 간 가 공

$Ni_{50-0}Ti$ 보다 Ti이 높아지면 상온에서 가공이 용이한

martensite 조직이 생겨 30 ~ 40 % 정도의 가공이 용이하였다. 그러나 Ni 함량이 높아져 $Ni_{50-6}Ti$ 의 경우는 변태온도가 낮아 ($M_s = -30\text{ }^\circ\text{C}$) 상온에서 가공이 어려운 austenite 상이되므로 가공율이 18 ~ 25 % 정도로 나뉘었다.

Boron이 첨가나 치환되는 경우 가공성이 지극히 나빠져 냉간압연은 가능하나 신선은 불가능하였다. 중간 소둔은 공히 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 두께에 따라 5 ~ 15분 동안 처리하였으며, 가끔씩 소둔후 $H_2O : HNO_3 : HF = 7 : 2 : 1$ 의 용액에 30초 정도 침적하여 산화막을 제거하였다. 이러한 방법으로 판재는 초기 두께 6 mm에서 1 mm까지 봉재는 초기 $12\text{ mm } \phi$ 에서 $0.75 \sim 1.0\text{ mm } \phi$ 까지 신선하였으며 마지막 공정에서 가공량은 16 ~ 20 %로 하였다.

제 5 절 변태온도 측정

변태온도의 측정방법에는 전기저항에 의한 방법과 DSC(Differential Scanning Calorimeter)에 의한 방법이 있다.

최근까지 전기저항법을 많이 이용해 왔으나, 2 ~ 3년전 부터 DSC를 많이 이용하기 시작하여 현재는 형상기억 합금의 변태온도 측정방법으로 일본공업규격(JIS)에 상정되어 있는 실정으로 이 방법이 보편화 되어 있다.

그 동안의 실험결과를 통하여 보면 가공이나 석출 경과시킨 시료는 전기저항법이, 완전소둔재나 용체화 처리한 시료 또는 Ti-rich 조성이나 boron 첨가 조성의 시료의 경우 DSC가 유리

한 것으로 나타났다.

이 두가지 방법에 의한 온도 차이가 있는지를 확인하기 위해서 같은 시료를 DSC와 전기저항법으로 측정하여 비교하였다.

Fig.9은 냉간가공후 $Ni_{50.0}Ti$ 의 조성을 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 소둔한 시편의 결과이고 Fig.10은 $Ni_{50.6}Ti$ 의 조성을 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 용체화 처리한 다음 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 시효한 시편의 결과이다. 이 그림에서 보면 이 두가지 방법에 의해서 구한 변태온도는 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 전기저항법과 DSC 방법 두가지를 시료에 따라 이용하였다. 중간상 개시온도는 DSC로 측정한 경우 M_s 로 전기저항곡선에서는 T_R 로 표기하였다.

제 6 절 길이 등 변위 측정

기억성능 등을 측정하기 위해서는 길이의 변화를 정밀하게 측정하는 것이 중요하다.

선재의 길이변화는 extensometer로, coil spring은 strain gage type의 displacement transducer를 이용하였다.

판재를 bending 시킬때는 strain gage를 판재에 부착하여 Fig.11과 같은 회로를 만들어 다음과 같은 방법으로 굴곡량 (t/D)를 측정하였다.

$$\text{Gage factor} = 2.11 = \Delta / 120 / \Delta l / l \dots\dots\dots (1)$$

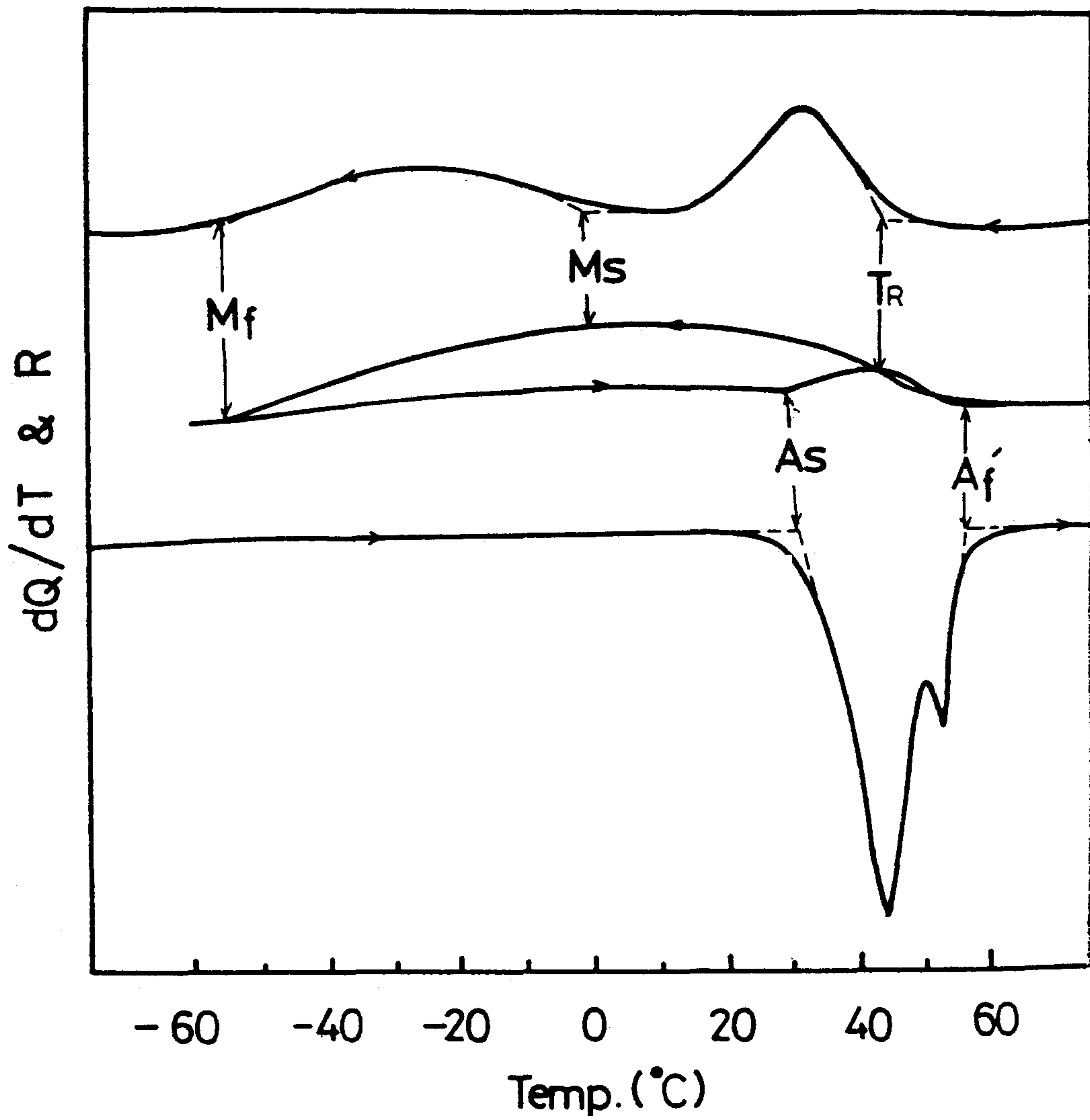


Fig. 9. The differential Scanning Calorimeter and electrical resistance curves for specimen treated as written in text

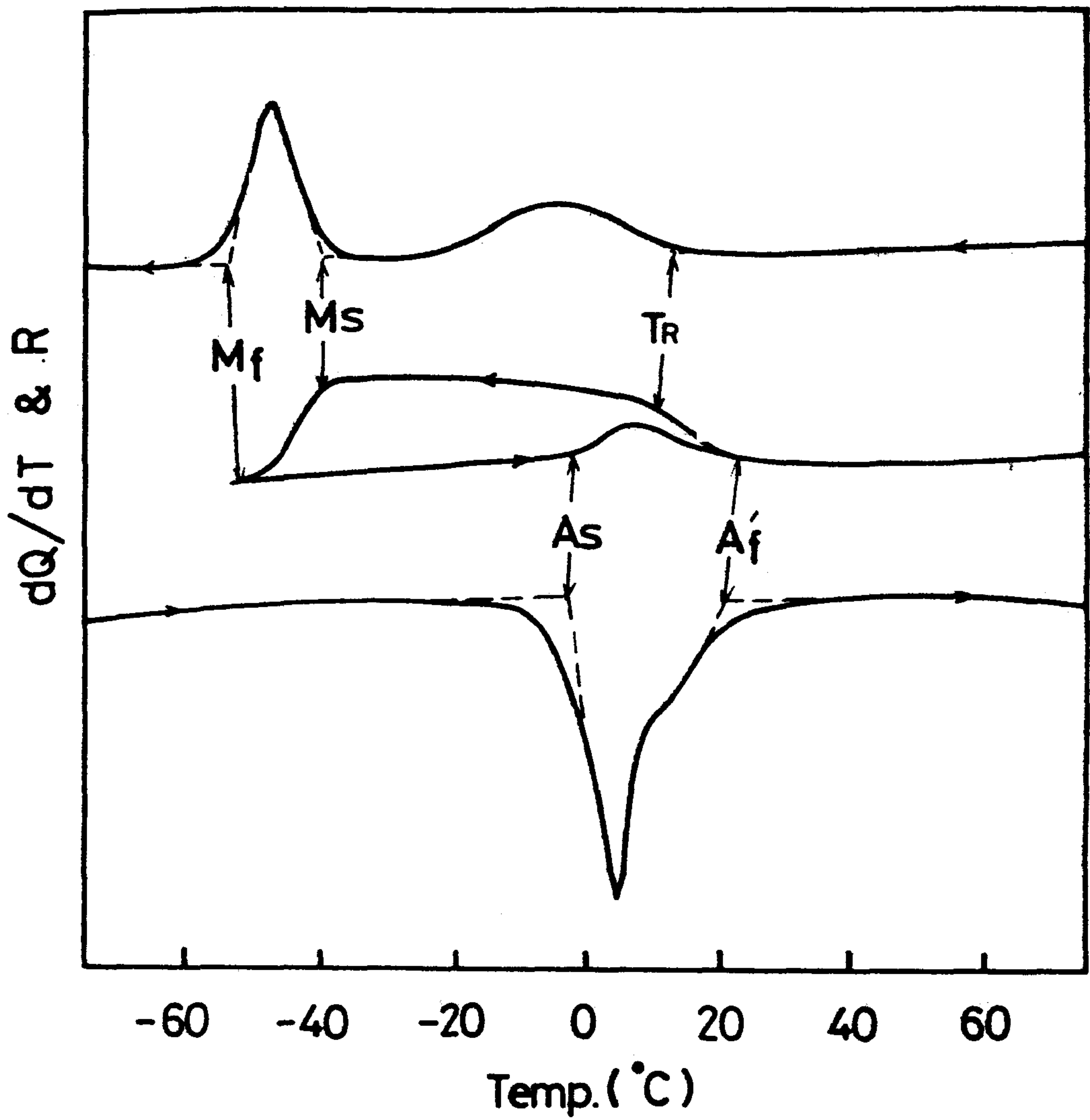


Fig. 10. The differential Scanning Calorimeter and electrical resistance curves for specimen treated as written in text

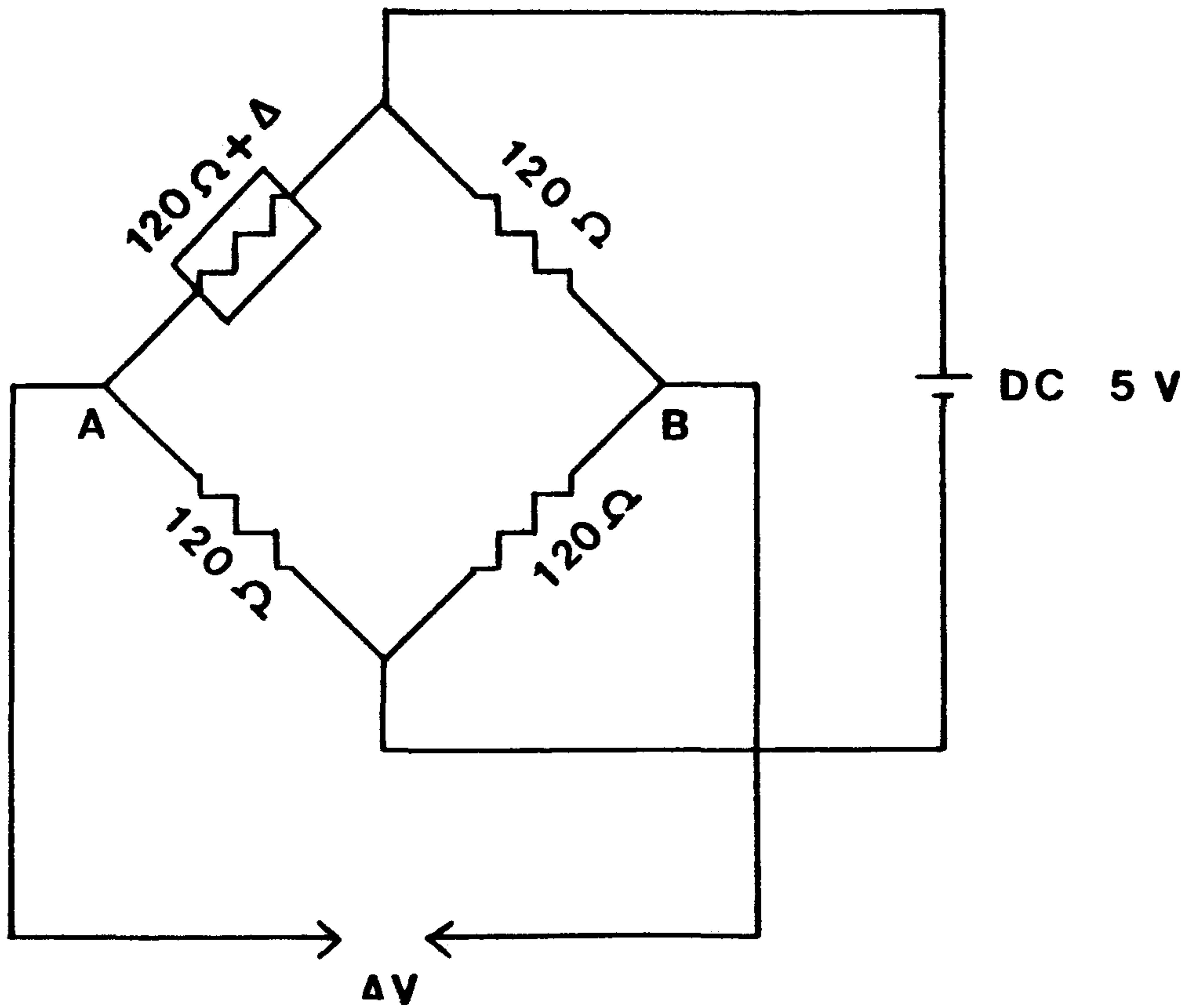


Fig. 11. Electrical circuit for measuring bending strain of the specimen

$$t/D = \Delta l/l = \Delta/120/2.11 \dots\dots\dots(2)$$

1%의 strain 증가에서 $\Delta/120 = 0.0211$

$$\therefore \Delta = 2.532 \Omega$$

$$\text{이때 } V_B - V_A = 26.07\text{mV} \dots\dots\dots()$$

또한 용력이 걸린 상태에서는 전기저항 측정으로 변태온도의 결정이 어려워 strain 변화에 의해서 결정하였다.

Fig.12는 전기저항곡선과 strain의 변화를 나타낸 것으로 이 두가지 결과는 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

제 7 절 반복변형에 관한 시험

앞에서 설명한 바와 같이 형상기억합금이 응용될때 온도변화에 따라 힘, strain 및 $B_2 \rightleftharpoons \text{martensite}$ 변태, martensite variants의 움직임이 수반되는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 반복변형을 위해서 사판형 nitinol heat engine을 제작하여 위의 조건을 동시에 복합적으로 만족시킬 수 있도록 하였다. 그 개략도는 Fig.13과 같다.

시료는 $D = 5.8 \text{ mm}$, $d = 0.8 \text{ mm}$ 의 coil spring을 제작하여 유효권수 8로 고정하여, 온열온도 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 실온으로 cycling 되게

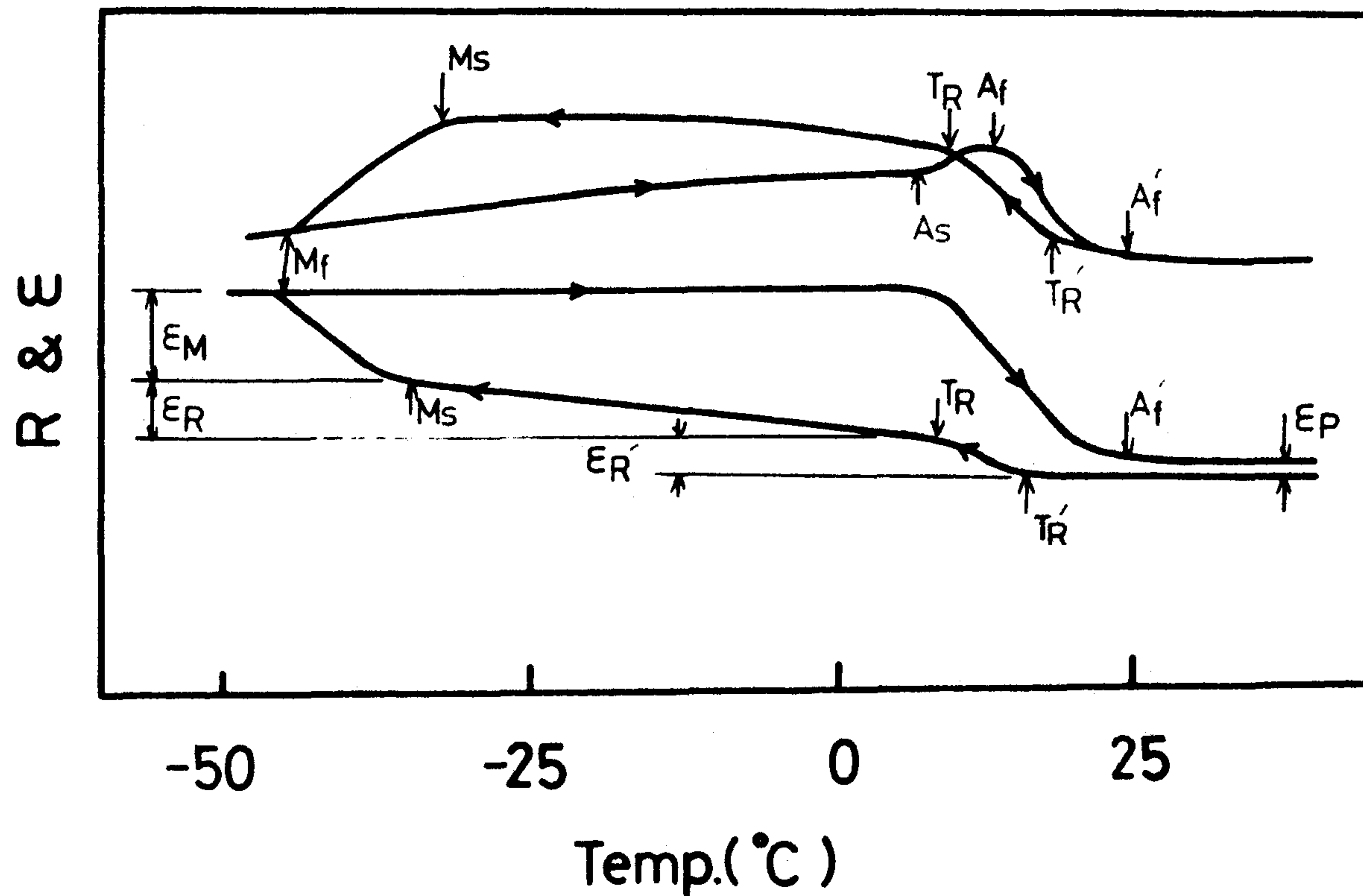
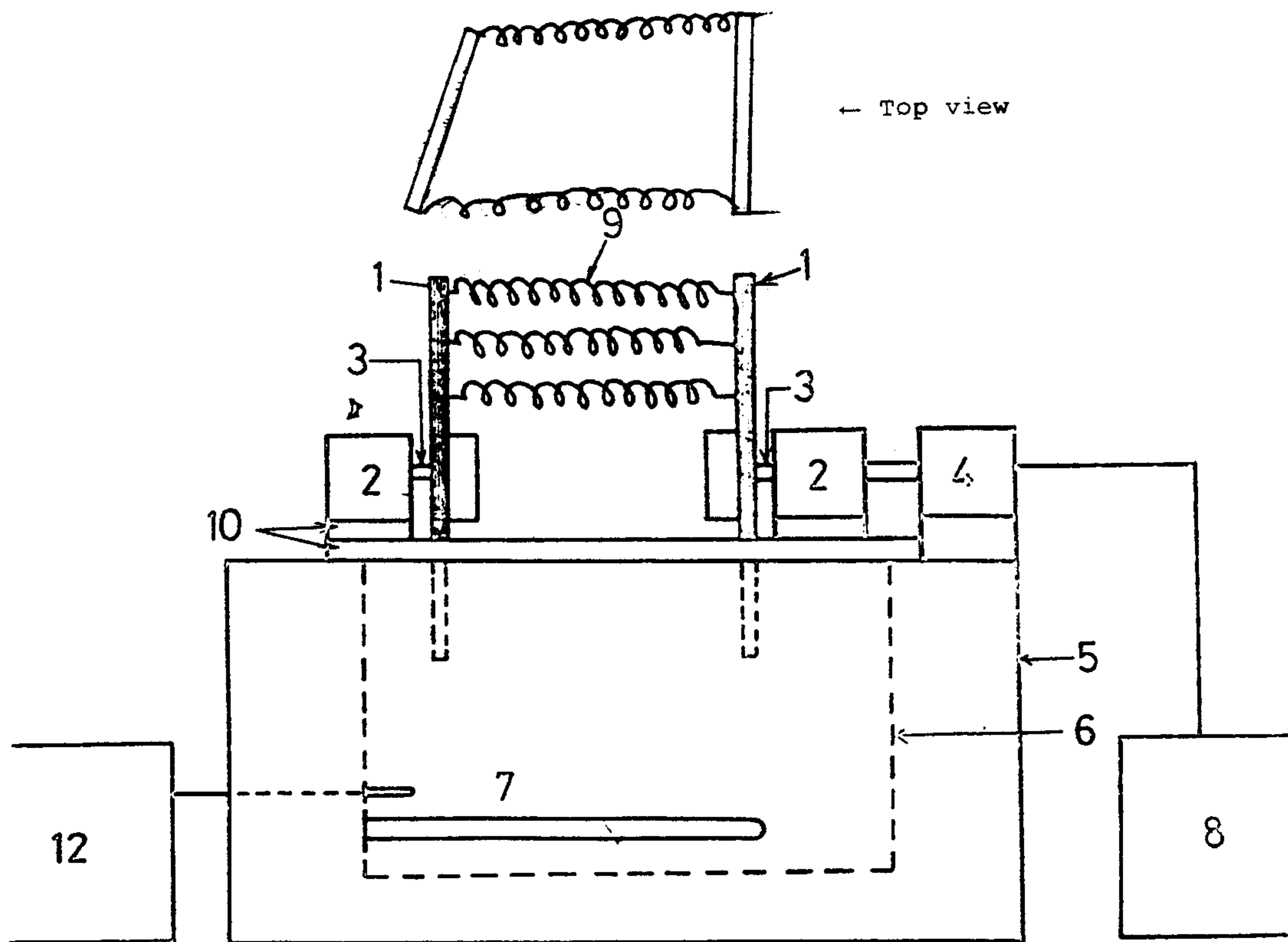


Fig. 12. The electrical-resistance and strain curve under load for specimen solution treated at 800°C and aged at 500°C for 1Hr.



- | | |
|-------------------|---------------------|
| 1. Wheel | 7. Heater |
| 2. Axis supporter | 8. RPM controller |
| 3. Rotation axis | 9. Specimen |
| 4. Motor | 10. Frame |
| 5. Wooden box | 11. Thermal sensor |
| 6. Water bath | 12. Heat controller |

Fig. 13. Apparatus for the cyclic deformation

하였다. 변수는 조성, 열처리 온도, 변형량으로 하였으며, TEM 관찰용 시료는 판재를 사용하였다.

제 8 절 미세조직 관찰 (TEM)

미세 조직은 50 μm 까지 기계연마한 다음 H_2SO_4 (20%) + methanol 용액 (-40°C)에서 Bollmann 법으로 시편을 제작하였다. JEOL-200CX 로 160 kV의 가속전압을 이용하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 변태온도 거동

표 2 는 VAM에 의해서 제작한 시료를 500 ℃에서 1시간 열처리한 다음 DSC에 의해서 측정한 변태온도이다.

표 2 . 진공 아크용해에 의해서 제작한 시료의 변태온도

번호	조 성	M _s	M _s	A _s	A _f	A _s -M _s
1	Ni _{50.0} Ti _{50.0}	40	13	45	58	5
2	Ni _{49.0} Ti _{51.0}	57 (+17)	47 (+34)	73 (+38)	96 (+38)	16
3	Ni _{49.0} B _{1.0} Ti _{50.0}	53 (+13)	33 (+20)	61 (+16)	77 (+19)	8
4	Ni _{49.5} Ti _{49.5} B _{1.0}	18 (-22)	-30 (-43)	11 (-34)	32 (-26)	-9

() 는 Ni_{50.0} Ti_{50.0} 에 대한 증감분

1 과 2 조성을 비교하면 Ti 이 많아지면 변태온도가 상승하고 hysteresis(A_s-M_s)가 커지고 있다. 1 과 3 조성을 비교하면 Ni 의 일부를 B 로 치환하는 경우 변태온도가 증가하나, 1 과 4 조성을 비교하여 보면 B 가 첨가되는 경우에는 변태온도가 오히려 낮아지는 것을 알 수 있다. B 이 Ni 을 치환하는 경우에 우선적으로 Nickel Boride 가 형성되어 기지내의 Ti 농도가 상대적으로 높아지기 때문에 변태온도가 상승하는 것으로 생각되었으나, B

을 첨가하는 경우에도 Nickel Boride는 형성되기 쉬울 것이므로 B 치환이 변태온도를 상승시키는 이유는 Nickel Boride 형성과 관계없는 것으로 생각된다.

이와 같은 예비실험 결과를 바탕으로 과잉 Ti 조성과 B 을 Ni 대신 일부 치환한 조성을 선정하여 진공유도로에서 주괴를 제작하였다. 그 후 판재형으로 시편을 제작하여 500, 600, 800 °C 에서 1시간 열처리한 다음 전기저항을 측정하여 Fig.14 ~ Fig.17 과 같은 전기저항 곡선을 얻었다. Fig.14와 Fig.15에서 보면 Ni-Ti 2원계 합금의 경우 600 °C 이상에서는 중간상 변태가 나타나지 않고 있어 600 °C에서 1시간 열처리하면 완전소둔이 됨을 알 수 있다.

500 °C에서 열처리할 경우는 중간상이 나타나는 것으로 봐서 잔류가공효과가 남아 있는 것으로 판단된다.

Fig.16과 Fig.17에서 보면 B의 치환으로 800 °C에서도 중간상 변태가 나타나는데 이는 B이 Ti 보다 원자반경이 매우 작아 격자내에서 응력을 형성시키기 때문으로 생각된다.

Ti-rich 시료를 500 °C에서 열처리한 경우와 B으로 치환된 경우 중간상을 확인하기 위하여 (가열시 전기저항의 변화가 지극히 작아서 As, Af의 변태온도를 결정하기에 어렵다.) DSC로 변태온도를 측정하여 표 3에 비교해 놓았다.

또한 DSC에 의한 결과로 800 °C 열처리했을때 Ni/Ti 비율변화에 따른 변태온도변화를 Fig.18에 나타내었으며 B치환량에 따른 변태온도변화를 Fig.19에 나타내었다. 이 그림들에서 보면

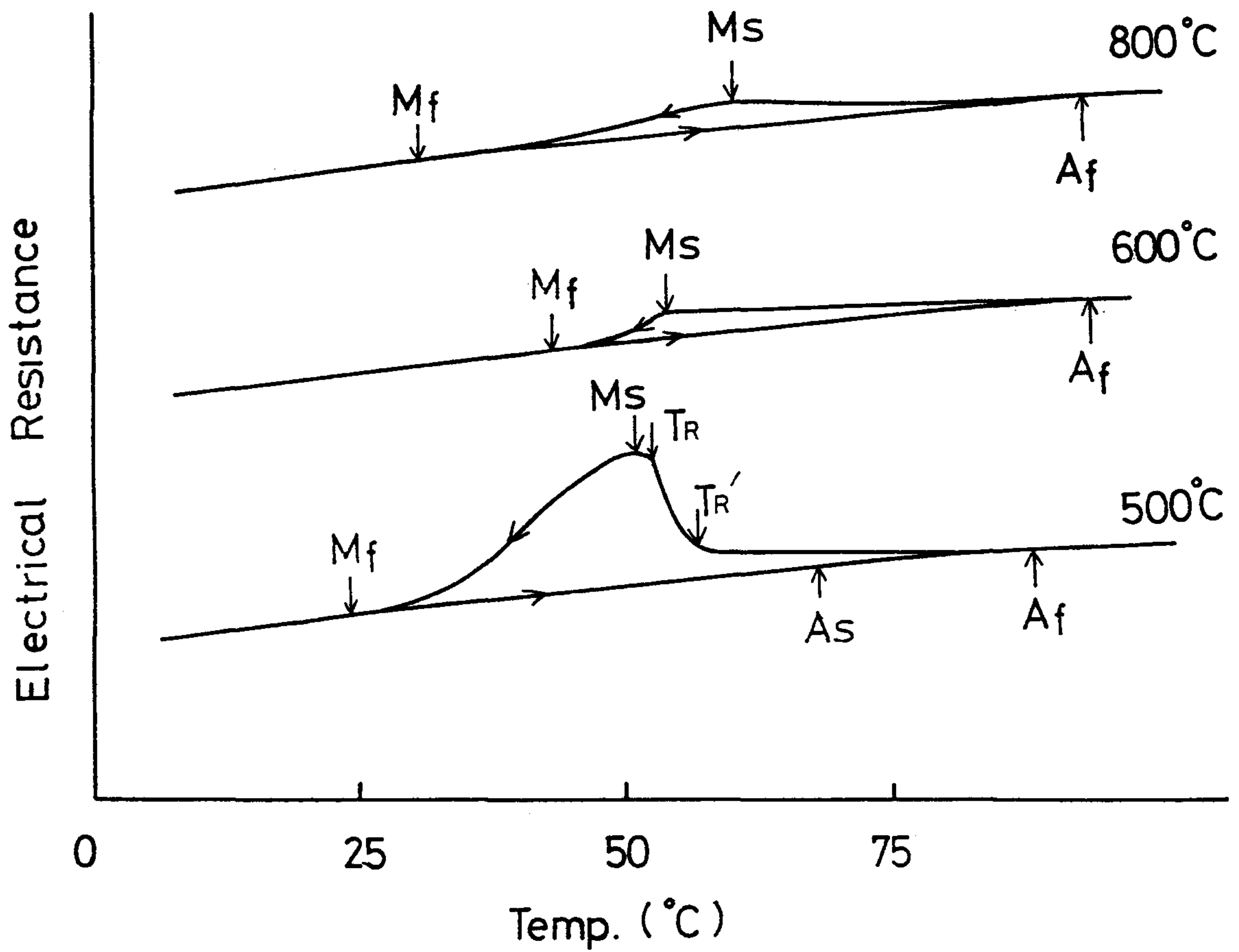


Fig. 14. Electrical resistance VS temperature curve
for the Ti-48.5 at %Ni alloy

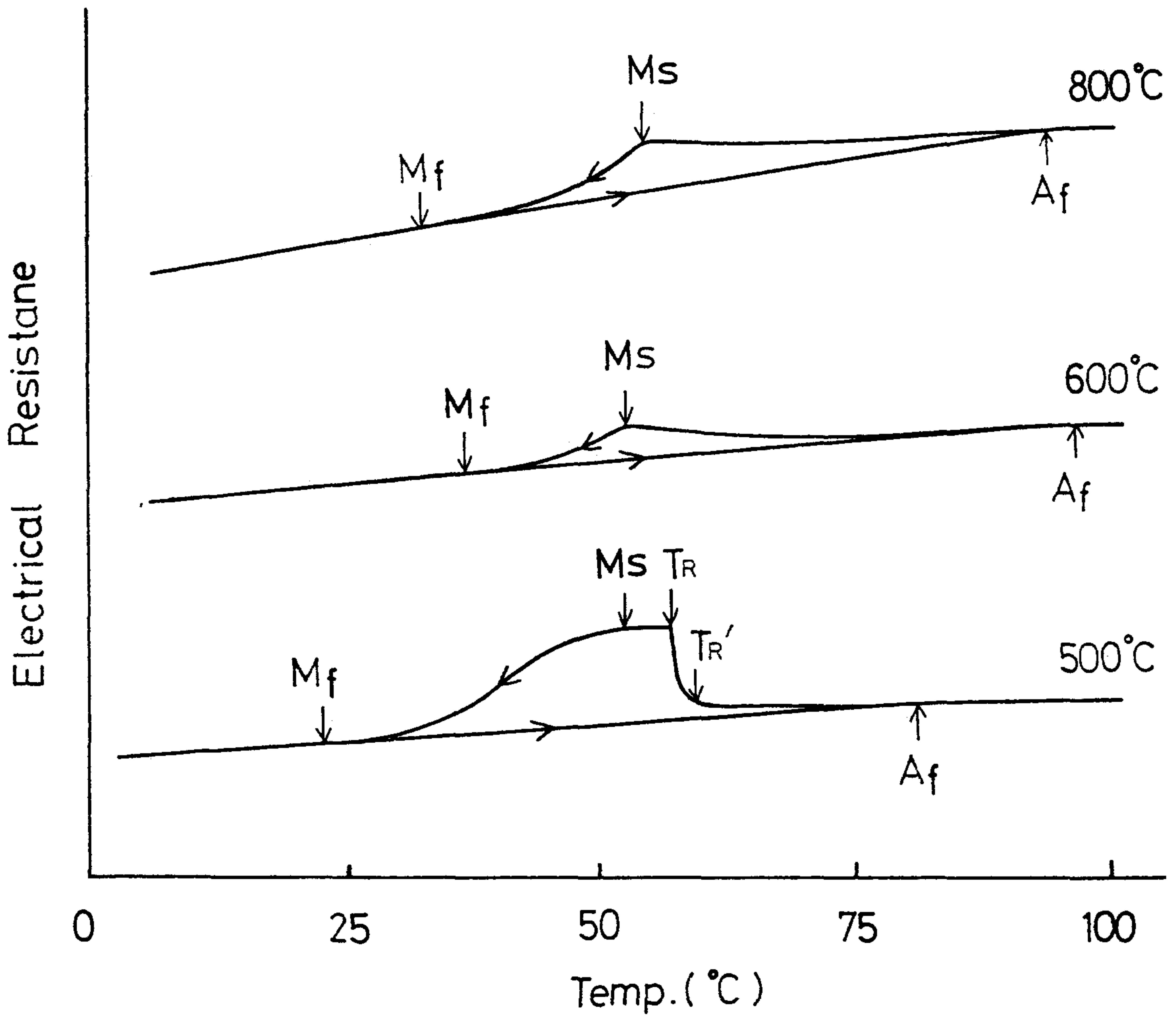


Fig. 15. Electrical resistance VS temperature curve
for the Ti-49.0 at %Ni alloy

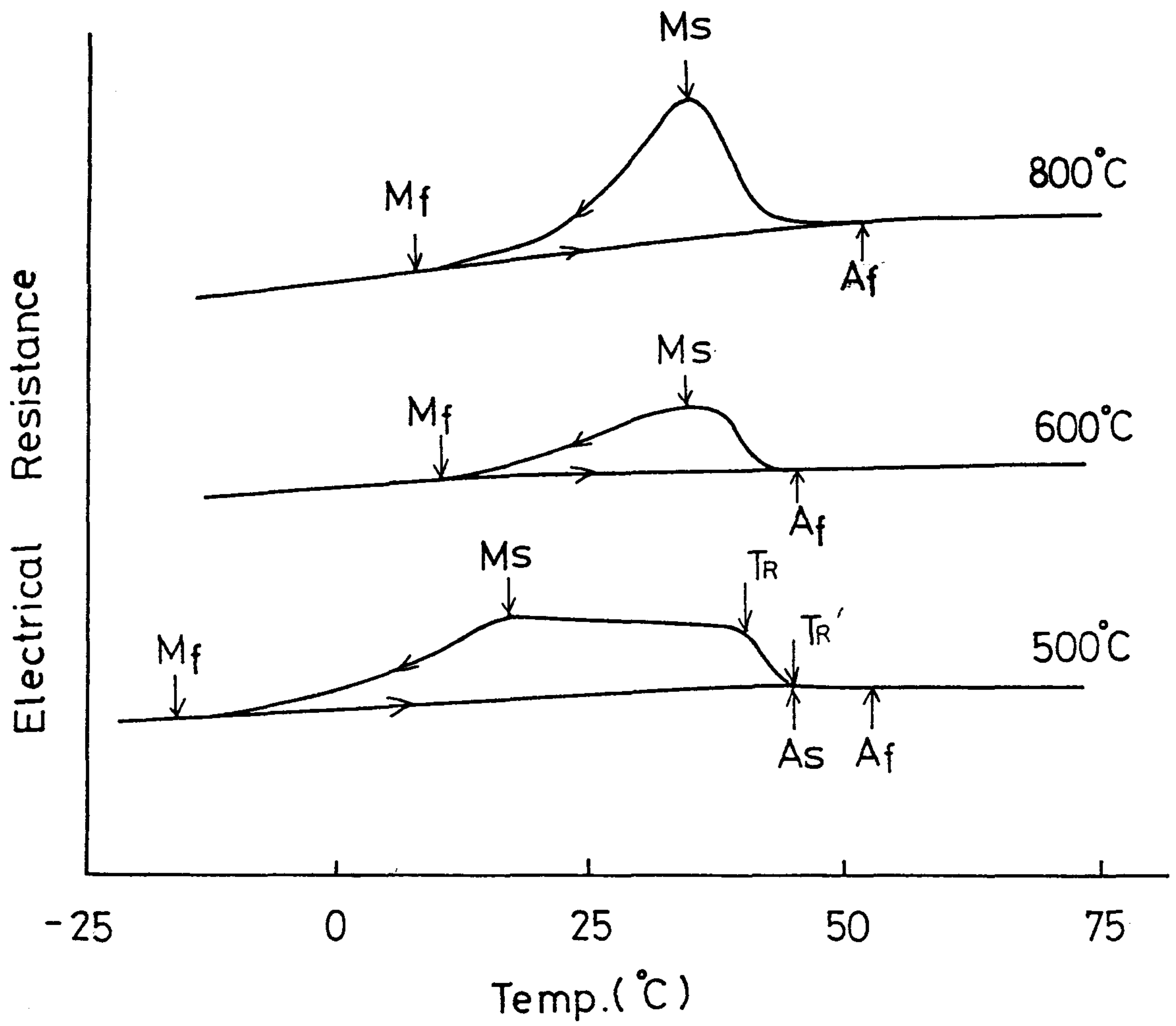


Fig. 16. Electrical resistance VS temperature curve for the Ti-48.5 at %Ni-1.5 at % B alloy

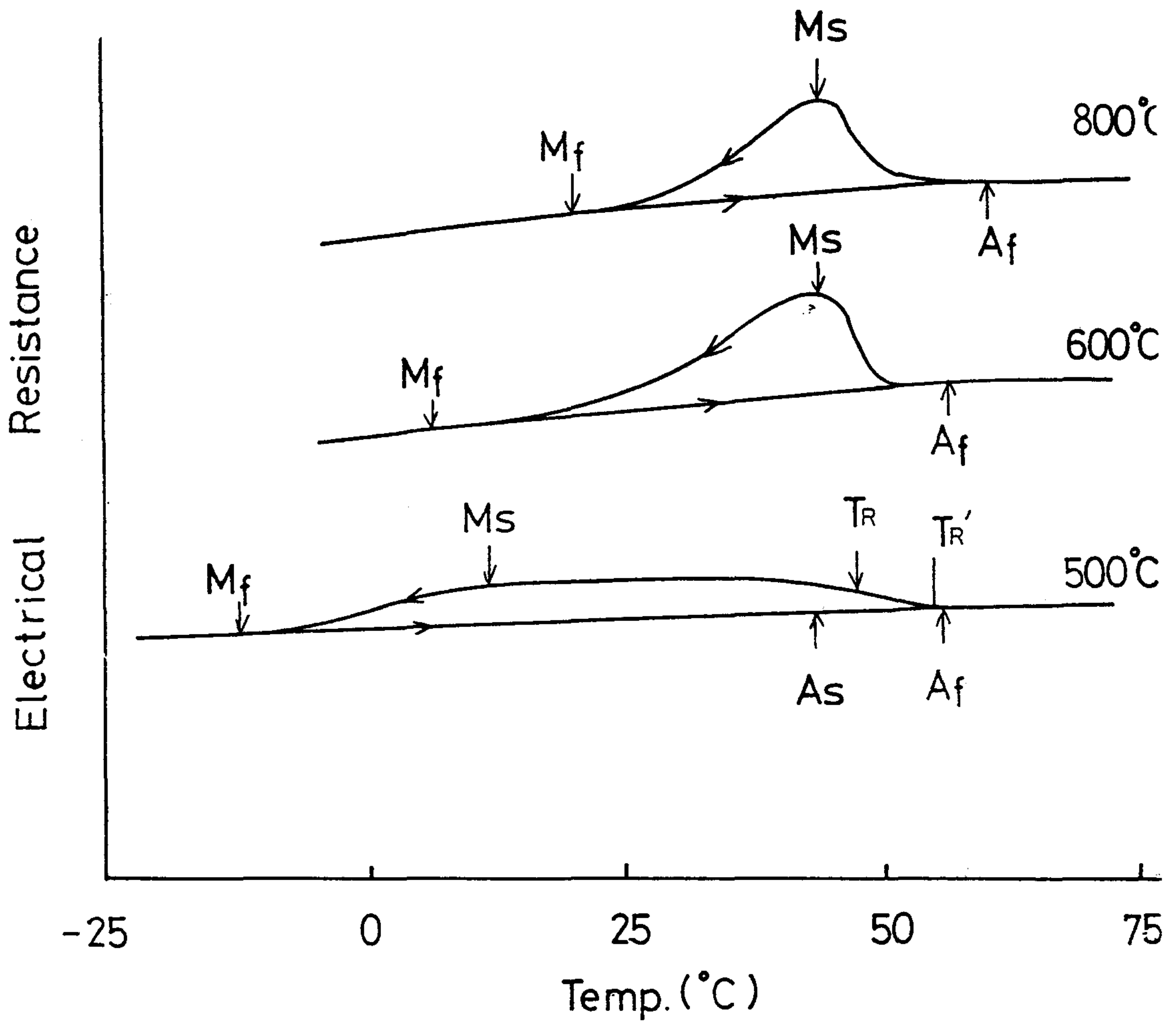


Fig. 17. Electrical resistance VS temperature curve
for the Ti-46.5 at %Ni-3.5 at % B alloy

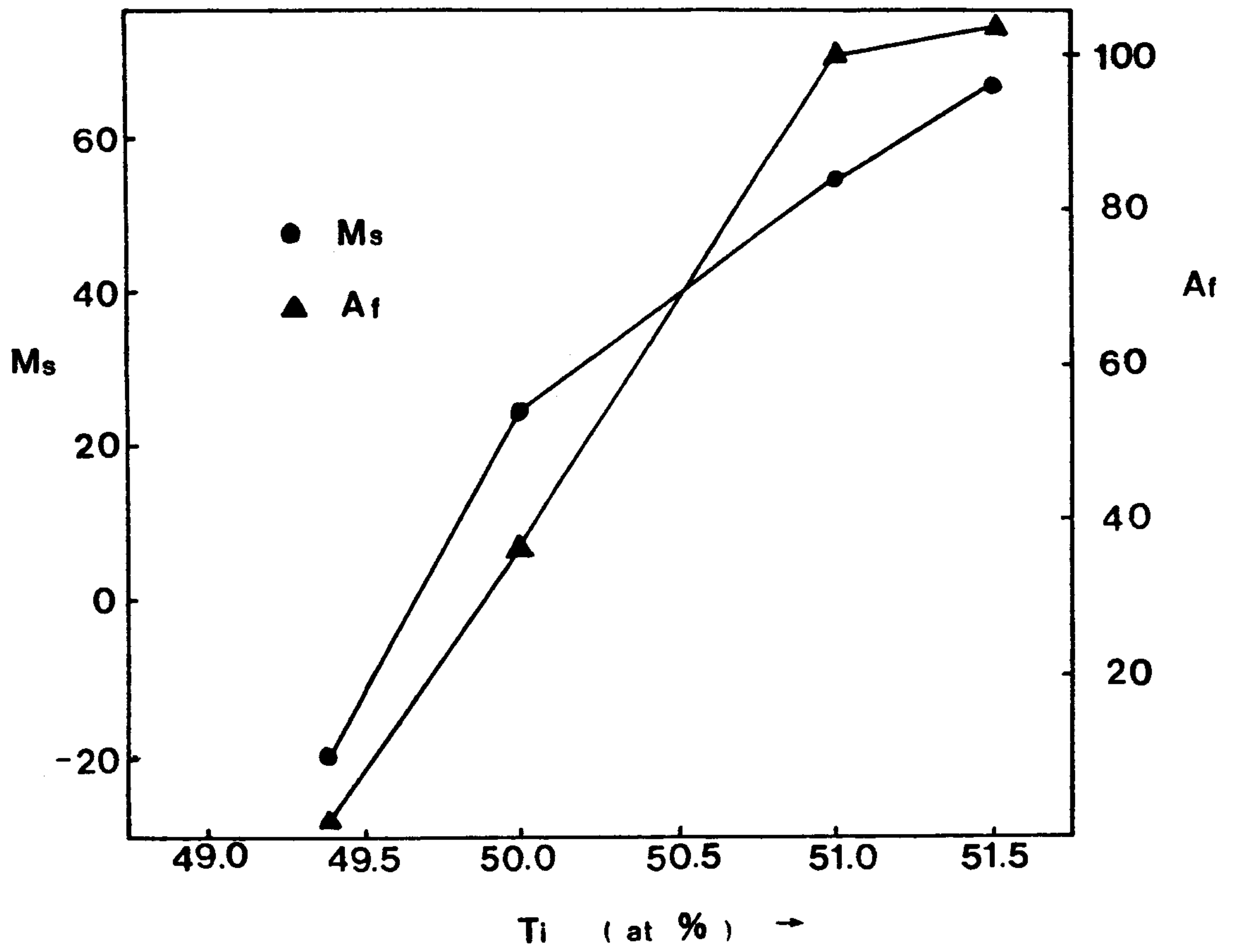


Fig. 18. Variations of Ms and Af temperatures with Ni/Ti composition

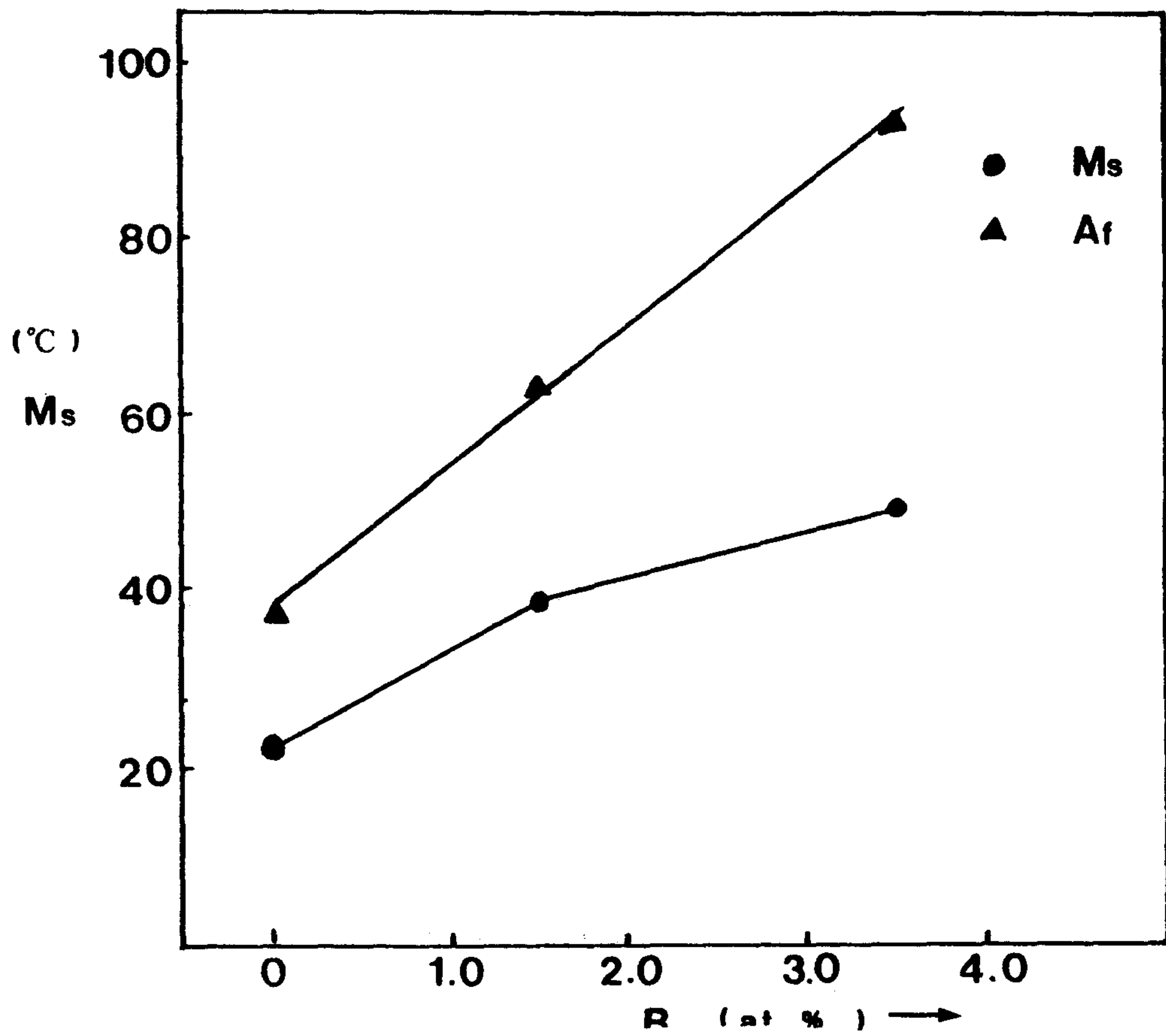


Fig. 19. Effect of Boron substitution on Ms and Af temperatures

Ti 량이 증가함에 따라, B의 치환량의 증가함에 따라 변태온도가 상승함을 알 수 있다. Fig.18에서 Ti 농도 51 at % 이상에서는 Af가 100 ℃ 이상으로 상승하였으나 그 이상농도에서는 효과가 별로 없었다. Fig.19에서는 B치환량에 따라 Af가 직선적으로

표 3. VIM에 의해서 제작한 시료의 변태온도

시 편 No	조 성	열처리 온 도 (℃)	변 태 온 도					
			전 기 저 항			D S C		
			T _R	M _s	A _f	T _R	M _s	A _f
1-1	Ti _{51.5} Ni _{48.5}	500	53	51	87	55	39	94
1-2	Ti _{51.5} Ni _{48.5}	800	-	59	93	-	63	102
2-1	Ti _{51.0} Ni _{49.0}	500	59	53	81	56	36	86
2-2	Ti _{51.0} Ni _{49.0}	800	-	55	93	-	57	100
3-1	Ti _{50.0} Ni _{48.5} B _{1.5}	500	40	17	53	50	14	58
3-2	Ti _{50.0} Ni _{48.5} B _{1.5}	800	-	34	51	-	38	63
4-1	Ti _{50.0} Ni _{46.5} B _{3.5}	500	48	13	56	50	20	78
4-2	Ti _{50.5} Ni _{46.5} B _{3.5}	800	-	44	60	-	48	92

증가해 B치환이 변태온도 상승에 매우 효과적인 것으로 판단된다

본 연구에서 A_f 온도를 상승시키기 위한 방법으로 상기의 조성변화외에 구속 시효를 방법을 시도하여 보았다. Ni_{48.5} Ti 합금 판재를 800 ℃에서 2시간 용체화 처리후 bending하여 파이프에 끼워 구속시켜 350 ℃에서 3시간 시효하였다.

그후 이 시편은 뒤에 설명하는 바와 같이 가역형상기억효과가 나타나게 되는데 strain gauge sensor를 붙여 그 거동을 관찰하고 변태온도를 측정하였다.

Fig.29은 bending하여 구속시킨 strain 량($t / D \times 100\%$)에 따른 가역형상기억 거동을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 구속 strain 1.0%에서 A_f 온도 110℃로 나타났으며, 구속 strain이 증가할수록 A_f 온도가 감소하는데 이는 1.0% 탄성 strain이고 그 이상에서는 항복이 일어나므로 구속시효의 효과가 줄어들기 때문이다. 구속시효에 의한 변태온도 증가는 후에 기술하겠지만 구속시효시 방향성의 석출물이 생기고 이 석출물이 martensite 생성시 어느 특정한 방향으로 자라게 하기 때문에 random한 martensite와 비교하여 열역학적인 driving force가 달라지기 때문이라 판단된다. 이상과 같이 변태온도는 과잉 Ti 조성, Ni의 Boron 치환, 구속가열에 의하여 상승함을 알 수 있다.

제 2절 Ti-rich 형상기억합금의 가역형상기억효과

가역형상기억효과(RSME)는 전위에 의한 항복점 이상으로 변형하거나 반복변형에 의해서 발견되었다. 이 변형에 의하여 유발된 전위는 그 자신과의 strain field를 최소화 하기 위하여 어느 특정한 martensite variants를 성장시킴으로 RSME가 나타나는 것으로 알려졌다. 최근에는 Ni-rich Ni-Ti 합금에서 전방위 형상기억효과(ARSME)가 발견되었는데¹⁰⁾ 이는 $Ni_{14}Ti_{11}$ 조성의

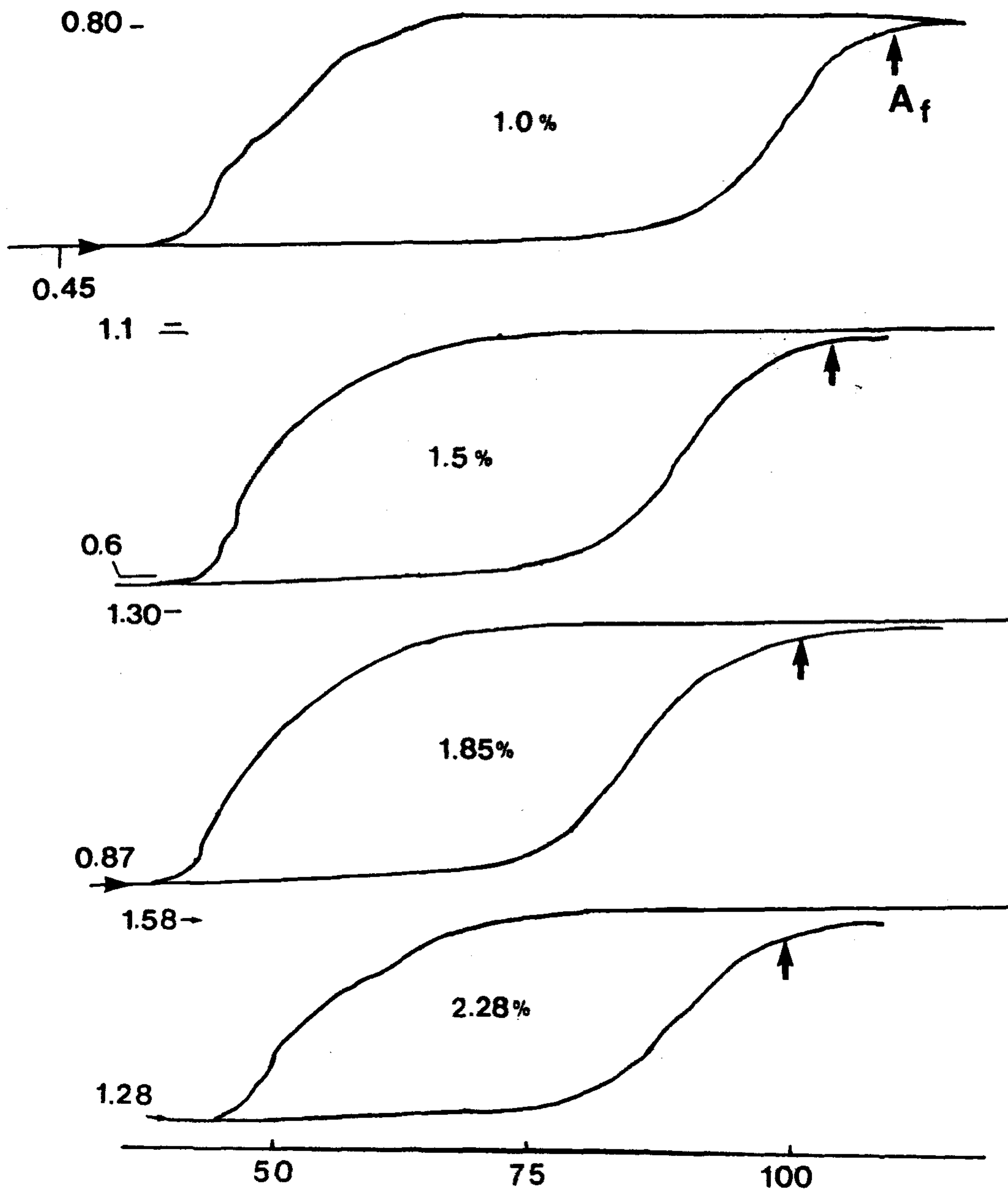


Fig. 20. Effect of constraining strain on shape change behavior

미세한 석출물 때문인 것으로 밝혀졌다. 결국 Ni-Ti계 형상기억 합금에서 RSME를 유발하기에는 전위나 석출물의 역할이 필요하다. 본 연구에서는 Ti-rich Ni-Ti계 합금에서 새로운 RSME 효과를 발견하여 그 기구에 대해서 설명하였다.

1. 전위에 의한 RSME

Ni₄₉Ti의 압연한 판재를 1000℃에서 1시간 용체화 처리 후 수냉한 다음 $t/D = 0.02$ 로 bending 하였다. 그후 A_f 이상으로 가열한 결과 $t/D = 0.003$ 만큼의 전위에 의한 영구변형이 일어나는 한편 RSME가 나타났다.

Fig.21에 전기저항곡선의 변화와 가역형상기억거동을 나타내었는데 전위의 생성으로 M가 낮아졌으나 중간상은 나타나지 않았다. 이때의 거동은 가열시에는 펴지려는 경향을 냉각시에는 bending하려는 경향을 나타내고 있다. 또한 형상변화는 martensite 변태에서만 나타난다. 이 경우 중간상 변태가 일어나면 중간상 변태에서도 형상변화가 수반된다. 이를 확인하기 위해 30회 정도의 thermal cycling하였다. Fig.21(c)에서 보면 thermal cycling에 의해서 중간상 변태는 일어나고 있으나 형상변화는 수반되지 않음을 알 수 있다. 오히려 중간상 변태에서 약간의 volume contraction이 일어나고 있다. 결국 전위는 중간상 variants가 특정방향으로 성장하는데에는 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다.

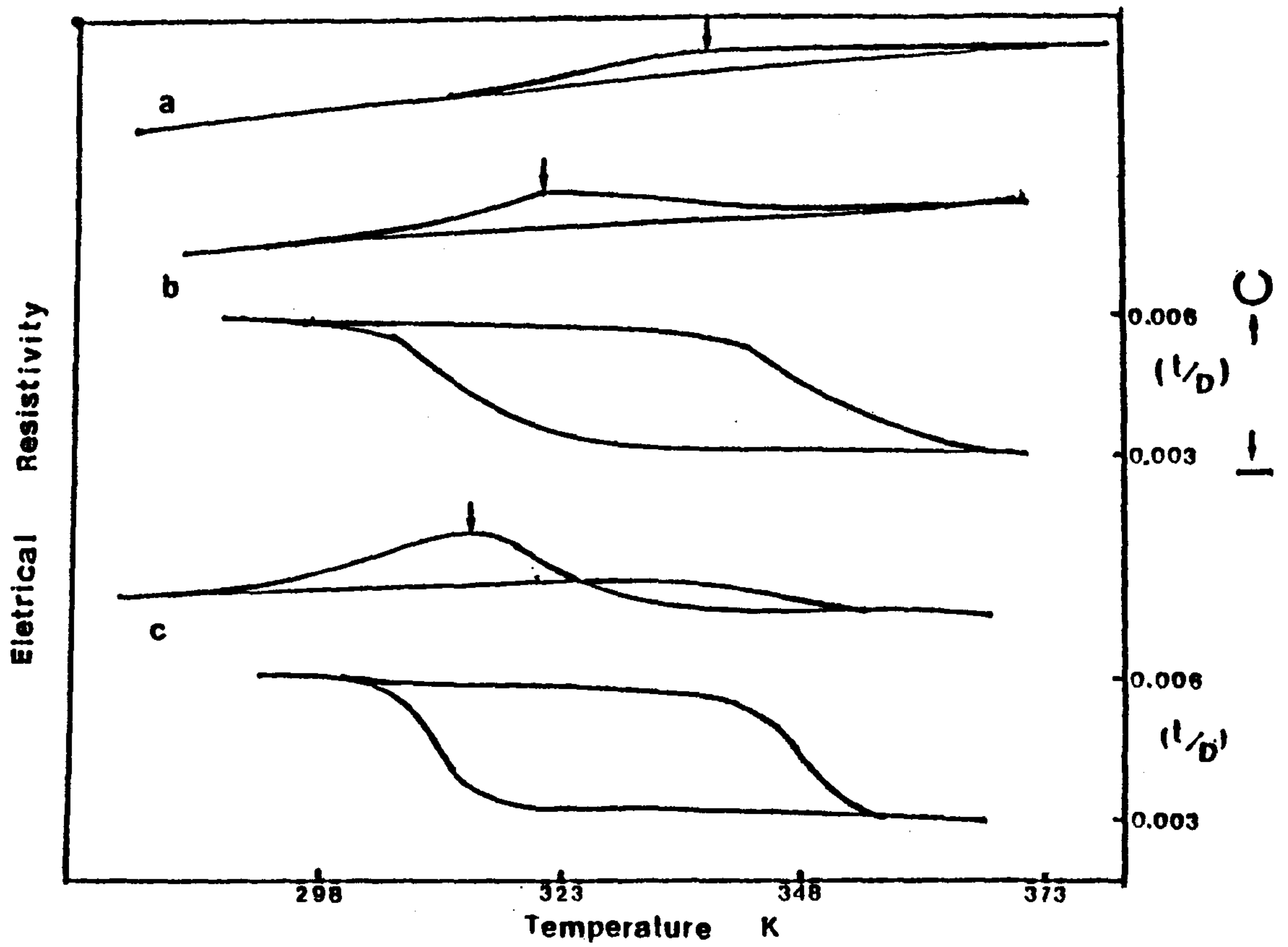


Fig. 21. Electrical resistivity curve and shape change behavior
 (49Ni-Ti, 1273 K \times 2 hr)
 (a) before deformation
 (b) after deformation and heating above A_f temperature
 (c) after cycled 30 times (49Ni-Ti, 1273 K \times 2 hr)

2. 구속시효에 의한 RSME

Ni_{49}Ti 의 압연 판재를 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 용체화 처리한 다음 $t/D = 0.015$ 로 bending하고 파이프에 구속하여 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 시효하였다. Fig.22는 구속시효에 의해서 생긴 가역형 상기억거동을 보여준다. 전위에 의해서 생긴 RSME는 가열시 펴지고 냉각시 bending되는 것에 비하여 구속가열에 의한 RSME는 그 반대의 거동을 나타내고 있다.

Fig.23에 의하면 구속시효에 의해서 M_s 가 감소하고 변태 경로가 $B_2 \rightarrow \text{martensite}$ 에서 $B_2 \rightarrow \text{중간상} \rightarrow \text{martensite}$ 로 변하였다. 또한 냉각시 형상변화는 $B_2 \rightarrow \text{중간상}$ 에서 40% 중간상 \rightarrow martensite에서 60% 정도가 나타난다.

$\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}$ 의 경우 같은 방법으로 구속 가열하여도 Fig.24에서 보는 바와 같이 시효효과나 RSME가 나타나지 않았다. 또한 T.Honma의 결과처럼 10) 구속가열후 A_f 이상에서의 형상이 구속형과 거의 똑 같은 모양으로 나타났다.

그러나 T.Honma의 $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}$ 나 본 연구에서의 Ni_{49}Ti 의 경우에는 구속형상으로 기억이 잘되지 않는 것으로 나타나, RSME는 구속형상으로 기억을 위한 전위의 움직임의 어려움에 관계가 있는 것으로 판단된다. Fig.25는 3가지 조성의 coil spring을 shear strain = 2%로 고정시킨채로 가열하면서 응력의 변화를 측정한 것이다. $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}$ 의 경우 전위의 움직임이 쉬운 것으로 나타났다으며 석출물에 의하여 RSME를 보이는 Ni_{51}Ti 의 경우 전위가 움직이기 어려운 것으로 보인다.

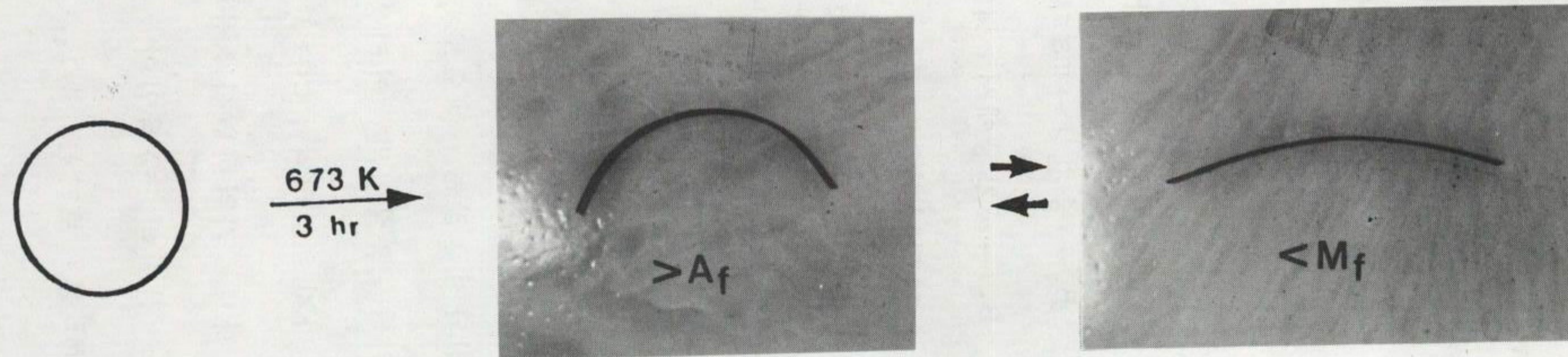


Fig. 22. Macroscopic shape changes in 49Ni-Ti alloy after solution treated at 1273 K for 2 hr (The shape above A_f temperature is not the same as that constrained)

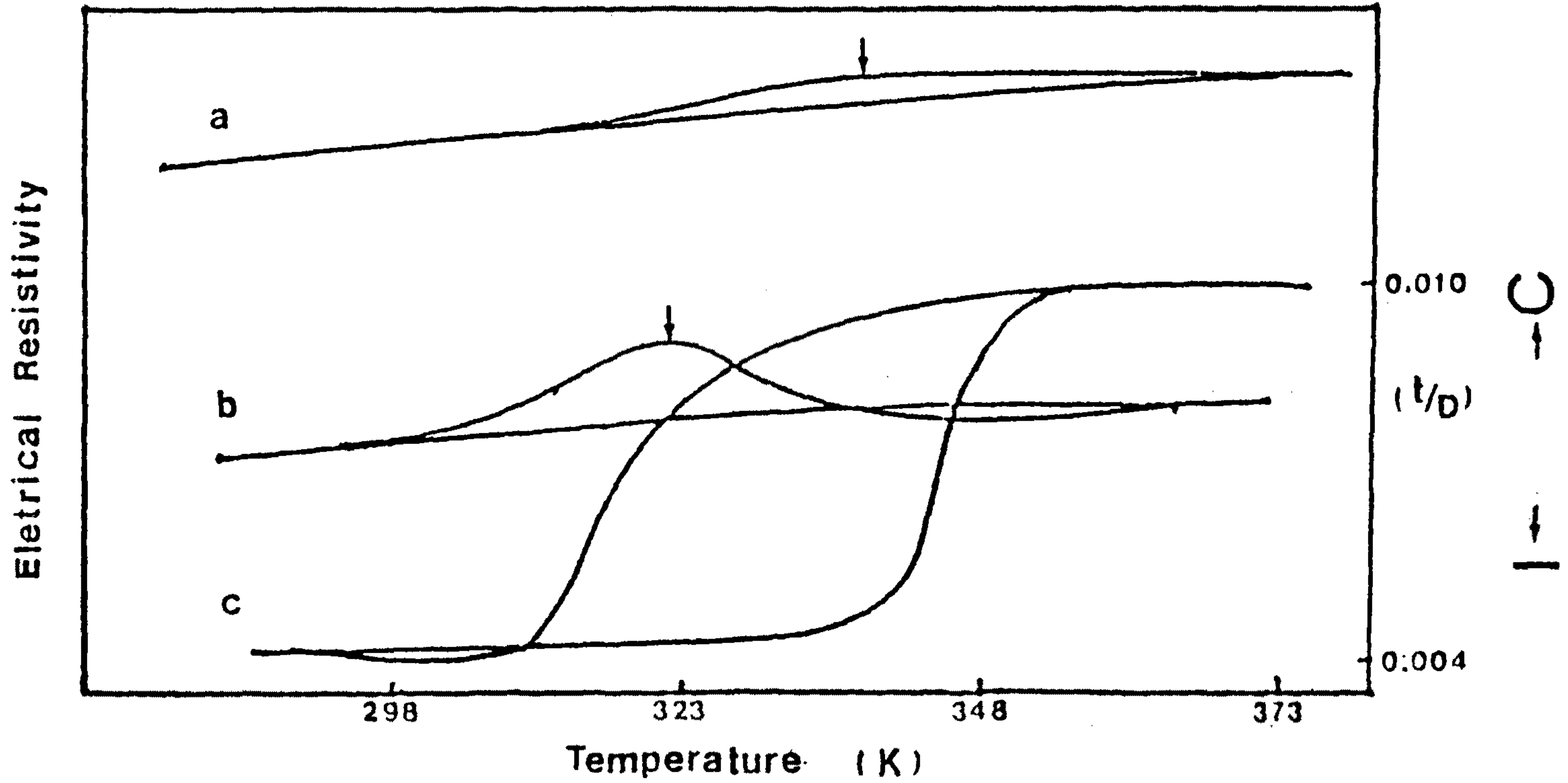


Fig. 23. Electrical resistivity curves for solution treated (1273 K 2hr) (a), followed by constraint aging (673 K 3hr)(b), and Reversible shape change behavior (c) of 49Ni-Ti alloy.

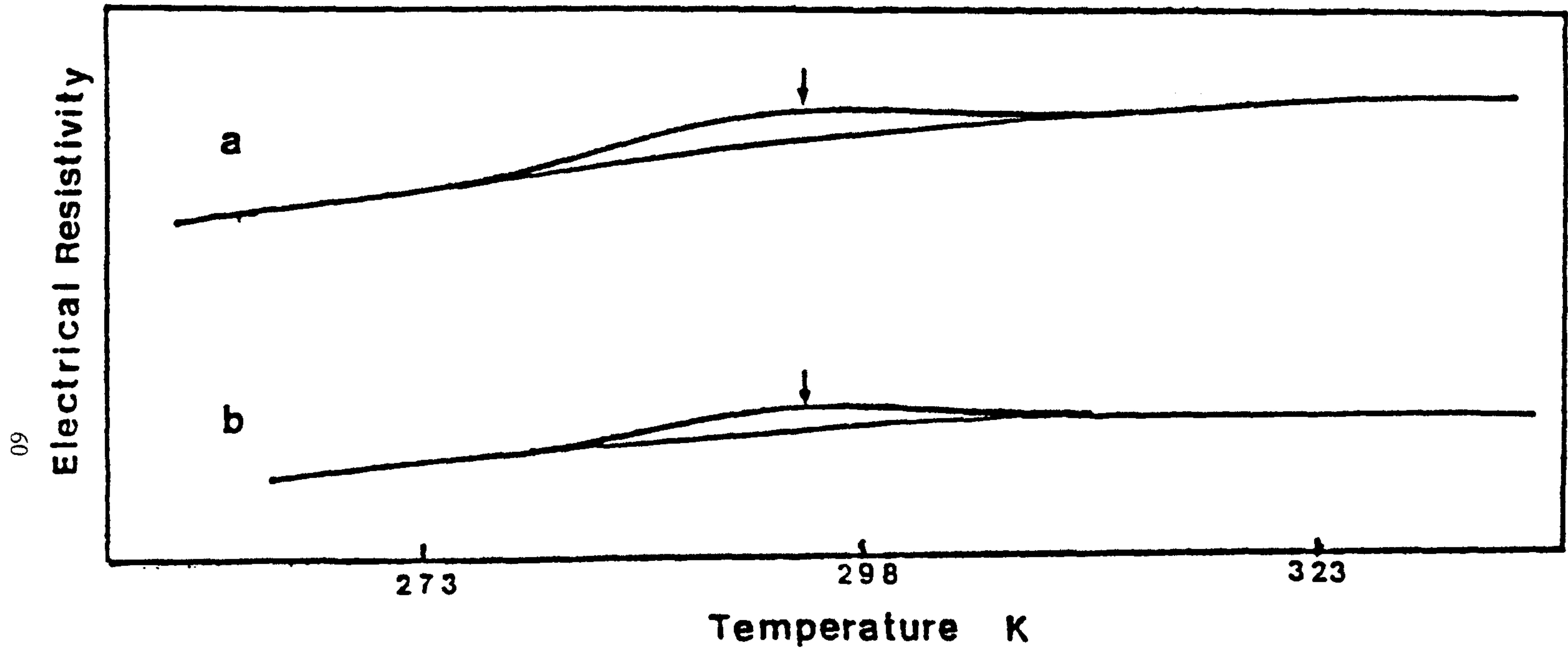


Fig. 24. Electrical resistivity curves for solution treated (1273 K \times 2hr)(a), and followed by constraint aging (673 K \times 3hr)(b)

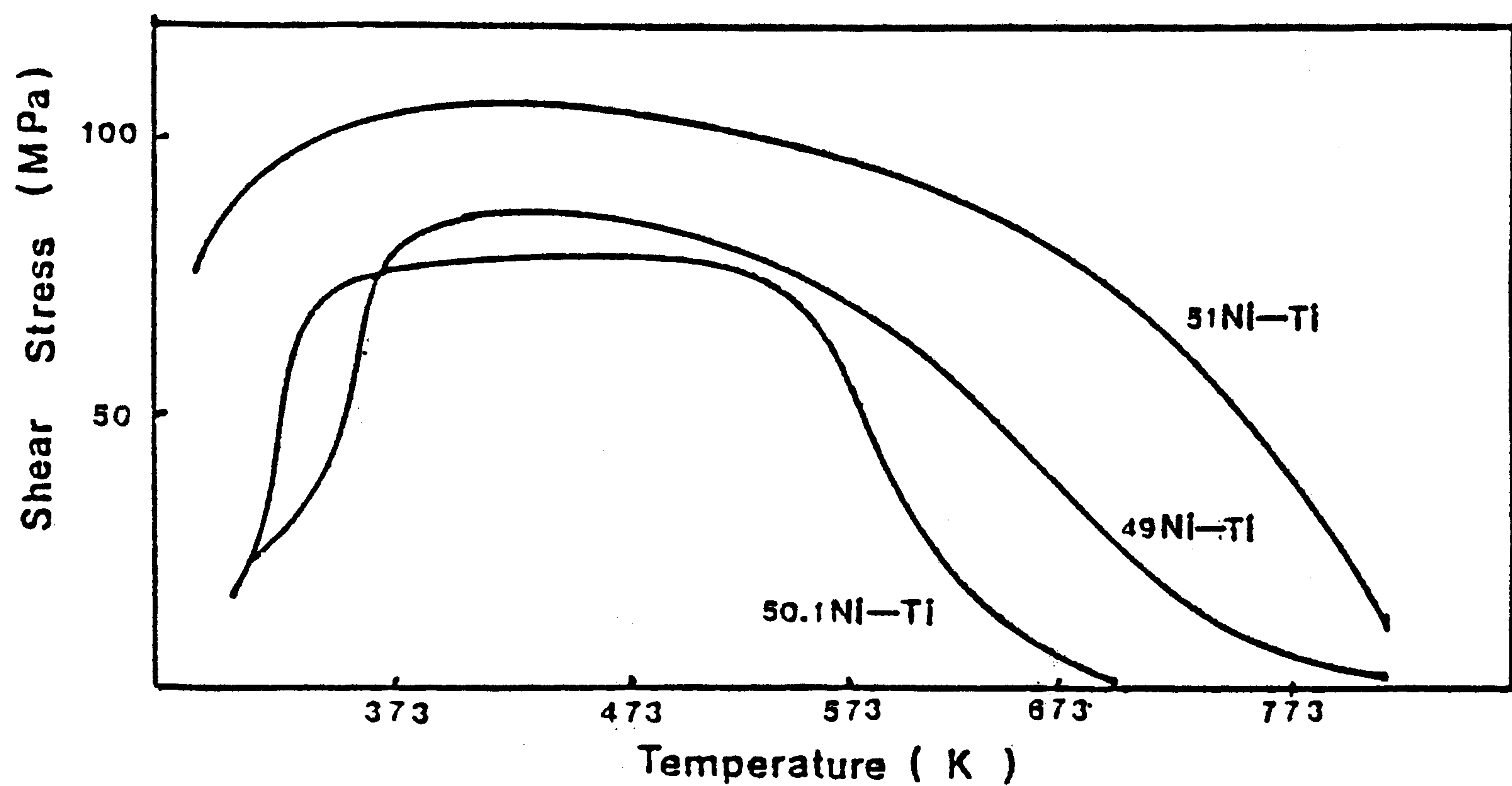


Fig. 25. Changes in shear stress during heating under constraint ($r = 2.0\%$) in Ni-Ti alloy of three different compositions. (heating rate : 5K /min)

Ni₄₉Ti의 경우 Ni_{50.1}Ti보다 전위가 움직이기 어려운 것으로 나타나 석출경화가 예상된다.

Fig.26은 bending시 compression side의 전자현미경 조직사진으로 석출물의 존재가 확인되었다. 그리고 대부분의 경우 $(11\bar{1})_m$ plane이 tension side의 tensile axis $(020)_m$ 이 compression side의 compression axis에 가까운 것으로 나타났다. K. Otsuka¹⁵⁾에 의해서 B₂와 martensite의 방향관계 $(001)_m \stackrel{6.5}{\sim} (101)_{B_2}$, $[i10]_m // [\bar{1}\bar{1}1]_{B_2}$ 이라고 밝혀졌는데, 이를 stereo graphic projection으로 그리면 Fig.27과 같다. 여기에서 $(110)_{B_2}$ ($d = 2.13\text{\AA}$)와 $(101)_{B_2}$ ($d = 2.13$)는 각각 $(11\bar{1})_m$ ($d = 2.19\text{\AA}$)와 $(020)_m$ ($d = 2.07\text{\AA}$)에 평행한 것을 알 수 있다. 결론적으로 Ti-rich Ni-Ti 합금의 RSME mechanism은 다음과 같이 설명된다. 구속시효에 의해서 생성된 석출물은 compression stress axis에서는 $\{110\}_{B_2}$ 에서 $(11\bar{1})_m$ 이, tensile stress axis에서는 $\{110\}_{B_2}$ 에서 $(020)_m$ 이 되도록 촉진한다. $(11\bar{1})_m$ 의 d-spacing은 $\{110\}_{B_2}$ 보다 작고 $(020)_m$ 의 그것은 $\{110\}_{B_2}$ 보다 작다. 따라서 martensite가 형성될때 tension side는 수축하며 compression side는 증가하게 된다. 그리고 이 석출물은 중간상의 variant를 특별한 방향으로 생성되는데에도 영향을 미친다.

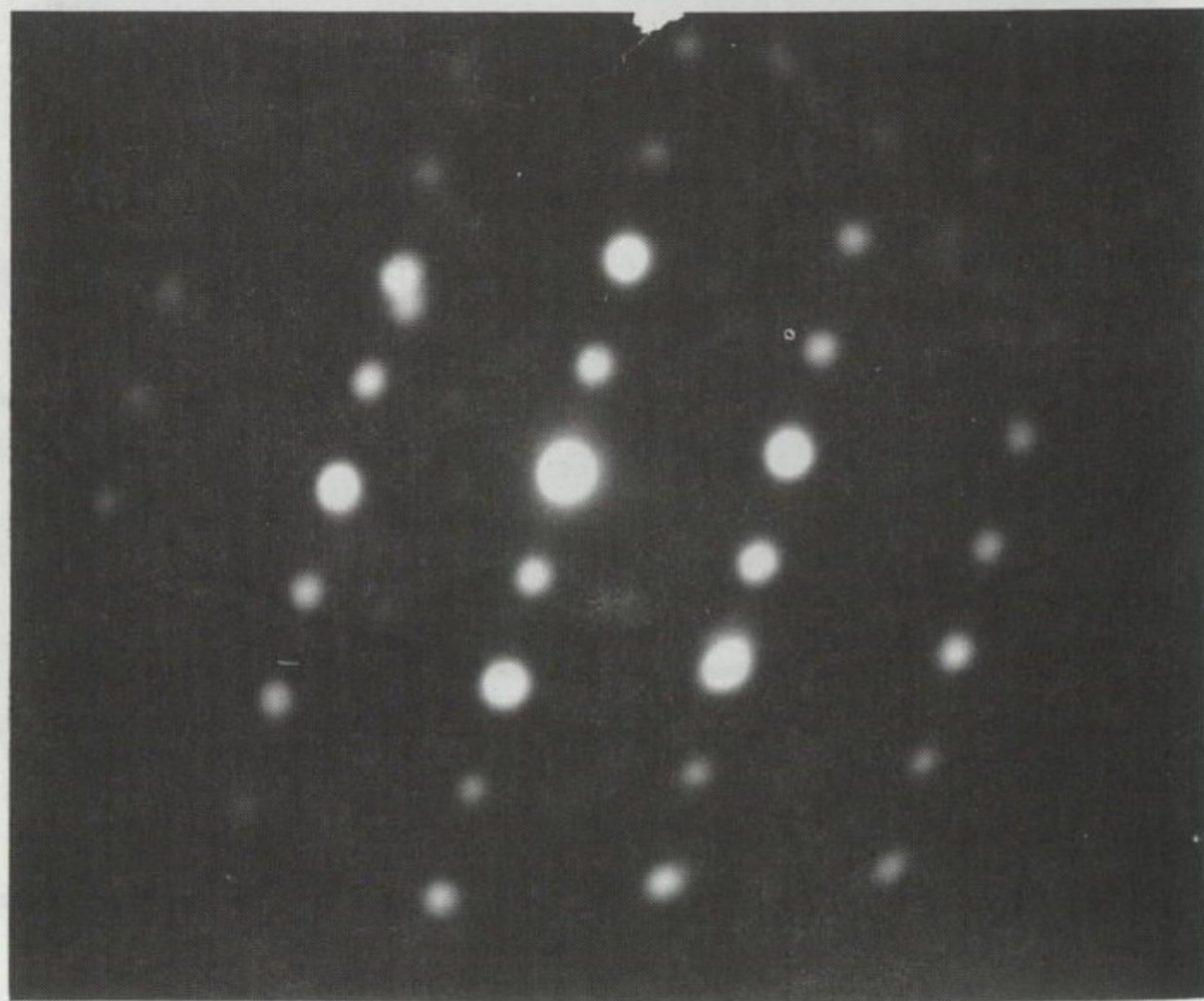
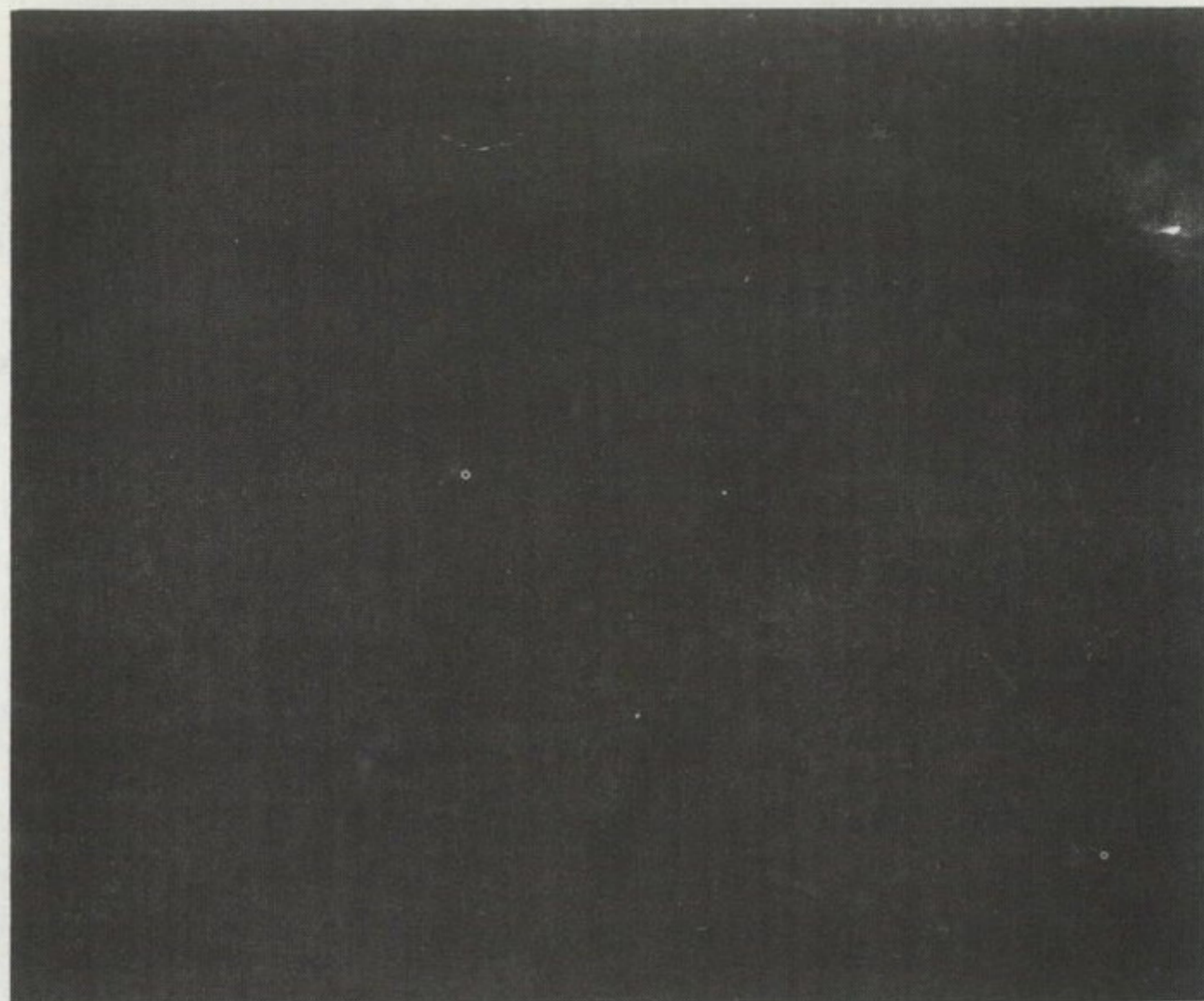


Fig. 26. Transmission electron microscopy of compression side specimen with RSME
(a) dark field ($\times 100,000$)
(b) electron diffraction pattern

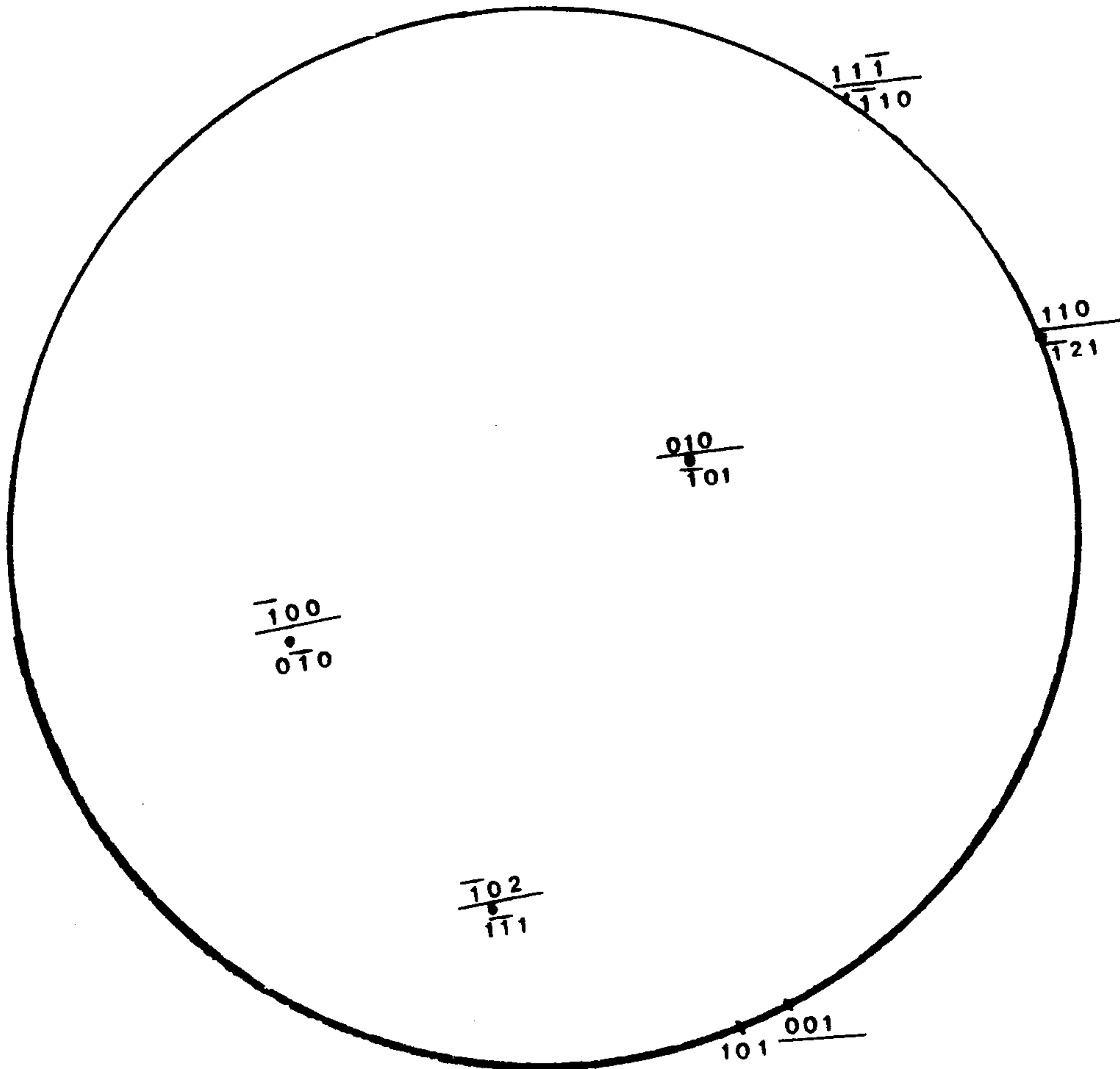


Fig. 27. Orientation relationship between martensite and B₂ phase
 (the plane with under line indicates martensite phase)

제 3 절 반복변형효과

1. 반복변형에 의한 변태온도 변화

앞에서 언급한 사관형 type의 nitinol engine으로 반복 변형 및 회복을 $1 \sim 10^5$ 회 시킨 후 coil spring 시편에서 약 30mg의 시료를 절단하여 DSC를 이용 변태온도 및 변태 거동을 구하였다. Fig.28은 $Ni_{48.5}Ti$ 조성의 시편을 $800^\circ C$ 로 열처리 한 후 cycling시 변형량 (shear strain)을 2.3%로 하여 $1 \sim 10^5$ 회 실시한 다음 cycling 수에 따른 DSC curve를 나타낸 것으로 (a)는 냉각시의 발열곡선, (b)는 가열시의 흡열 곡선이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 중간상 변태온도 (M_s')는 cycling 수의 증가에도 거의 변화가 없이 일정한 경향을 보이나 M_s , A_f , A_s 등의 변태온도는 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 냉각시 초기 ($N=0$)에서는 중간상 peak와 martensite peak가 거의 겹쳐 있으나 cycling의 증가로 두 peak이 확연히 분해되고 있음을 보여 준다.

Fig.29는 위와 같은 방법으로 구한 변태온도를 cycling 수에 따라 나타낸 것으로 (a)는 열처리 온도 $800^\circ C$ 변형량 2.3% (b)는 $500^\circ C$, 2.3% (c)는 $800^\circ C$, 0.3% (d)는 $500^\circ C$, 0.3%의 조건에서 실시한 결과이다. 이 조건에 따라 전체적으로 변태온도가 저하하는 것을 알 수 있다.

Fig.30은 cycling에 의한 변태온도의 변화에 미치는 열처리온도의 영향을 나타낸 것으로 M_s 와 A_f 의 저하는 $800^\circ C$ 의

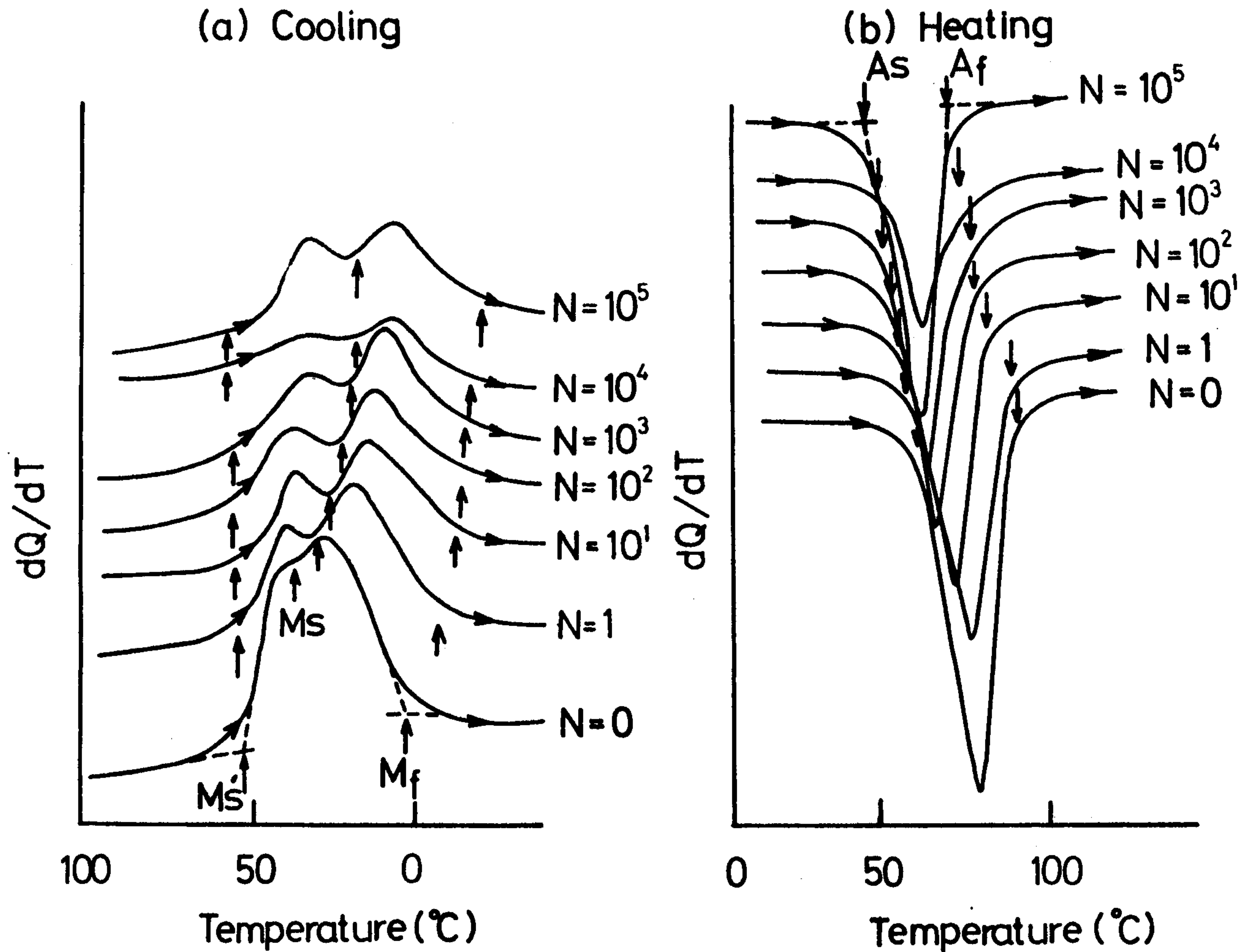
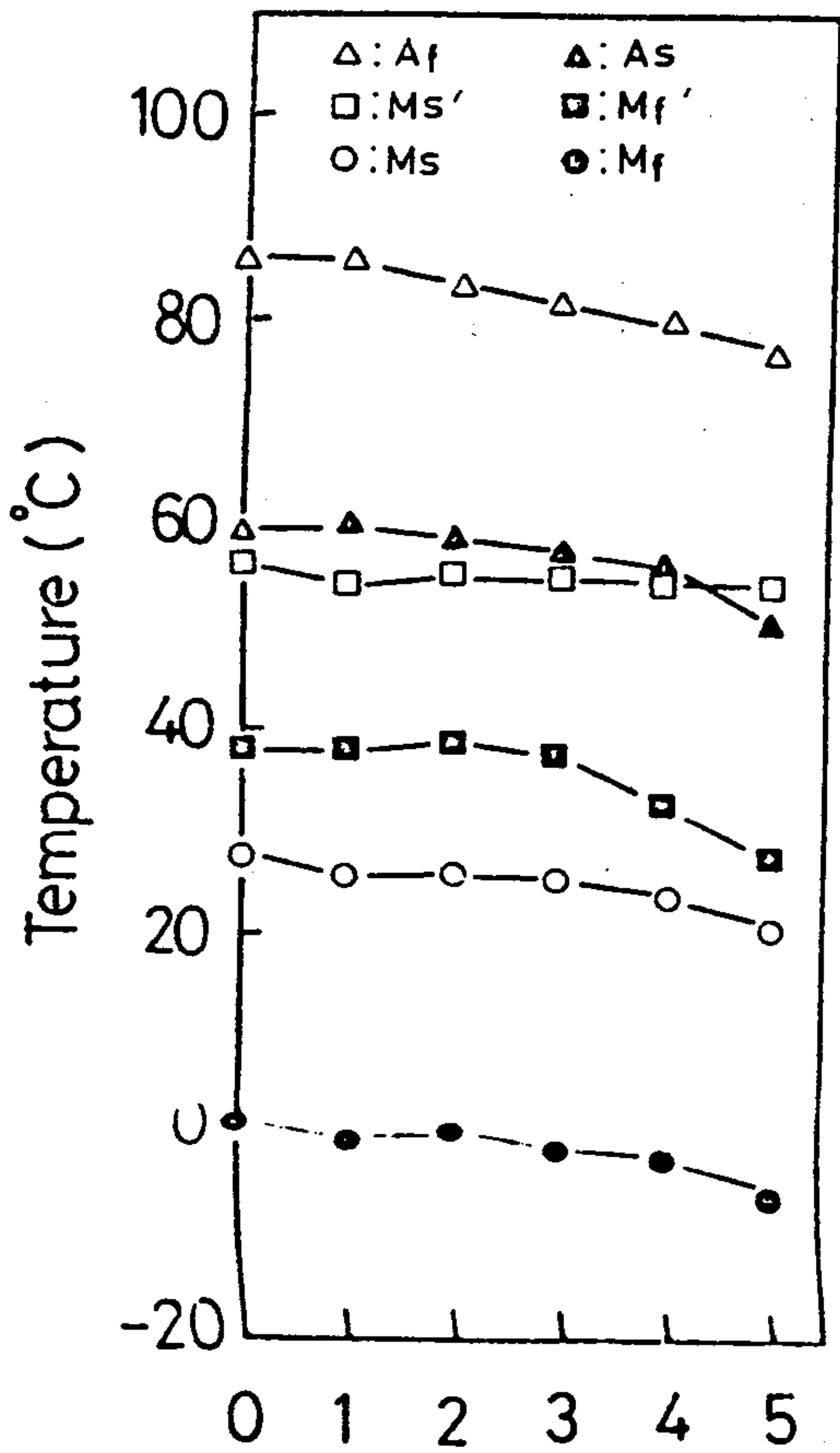
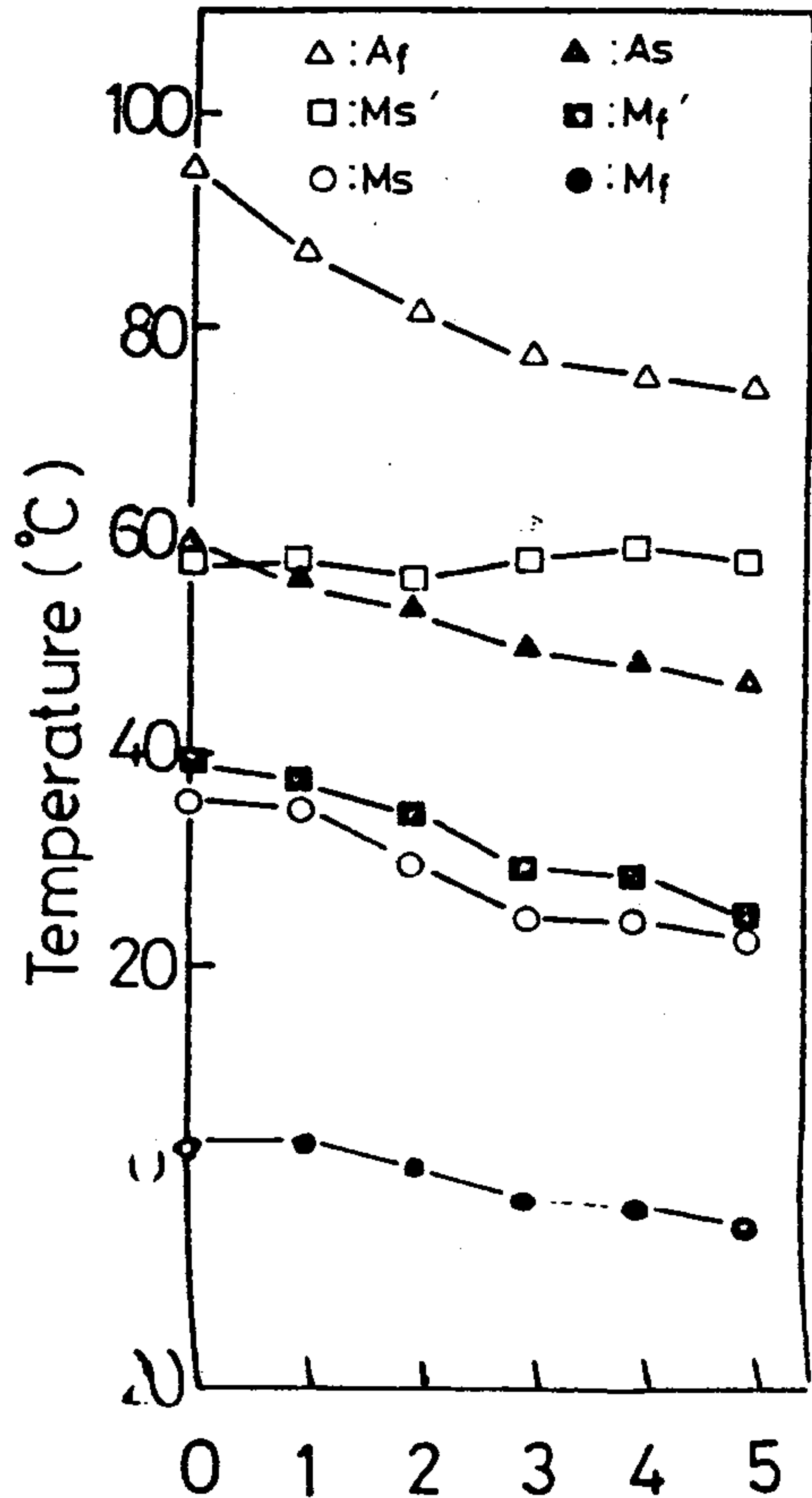


Fig. 28. Changes of DSC curves with the number of cycles for Ti-48.5
 at . %Ni, 800 C, $r=2.3\%$



Number of cycles (log scale)

(a)



Number of cycles (log scale)

(b)

Fig. 29. Effect of number of cyclic deformation on the transformation temperature;

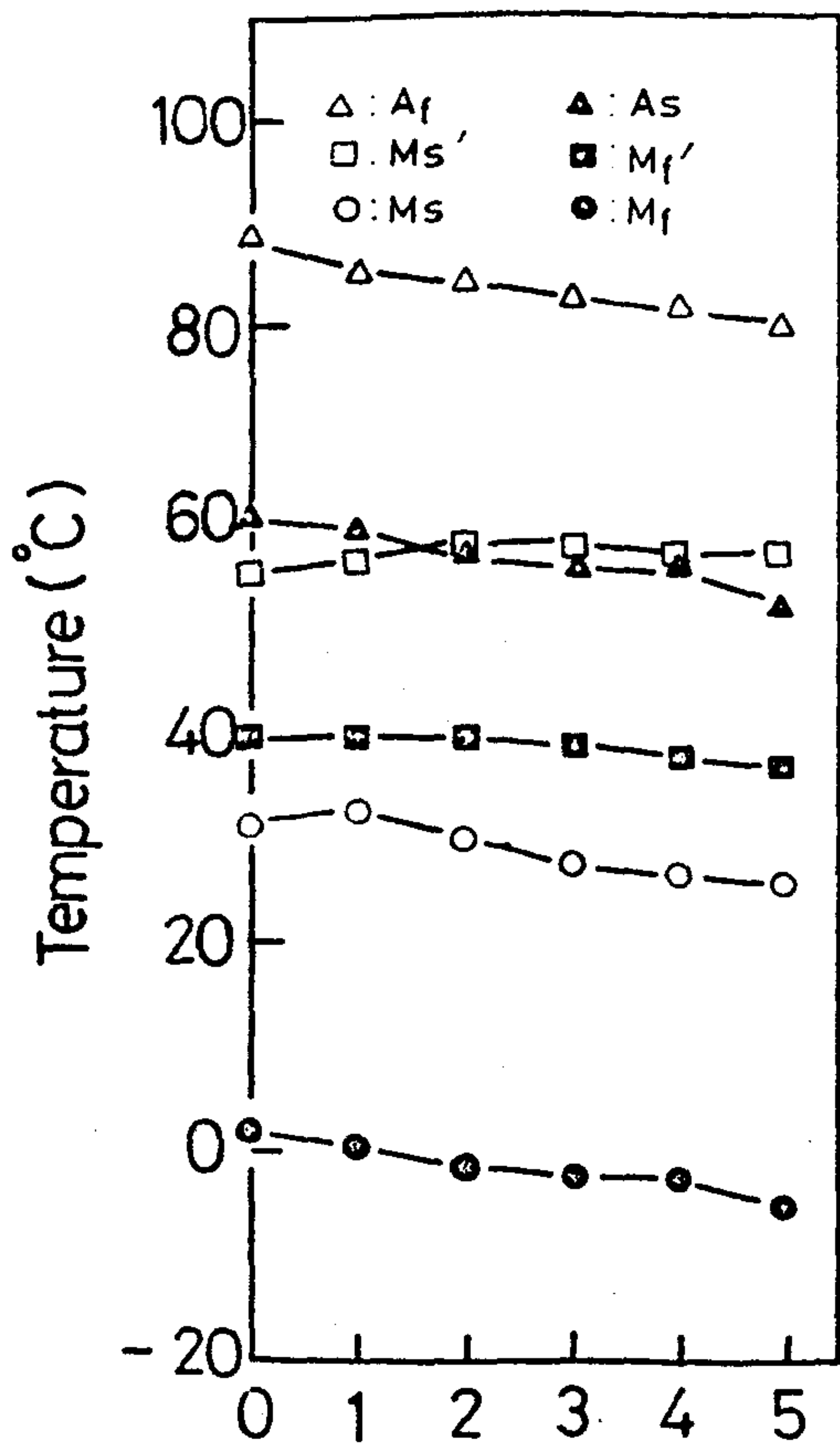
(a) for Ti-48.5 at. %Ni, 500°C, $r = 2.3\%$

(b) for Ti-48.5 at. %Ni, 800°C, $r = 2.3\%$

경우가 500 °C 보다 더 뚜렷하게 나타났다. 이는 500 °C의 경우 잔류가공이 남아 있어 반복 cycling시 전위의 도입을 어렵게 하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 두 경우 모두 중간상 개시 온도 (M'_s)는 cycling 수의 증가에 따른 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었는데 이는 단지 가열과 냉각에 의한 cycle에서 M'_s 의 변화가 없다는 S. Miyazaki 등의 보고¹²⁾와 일치한다.

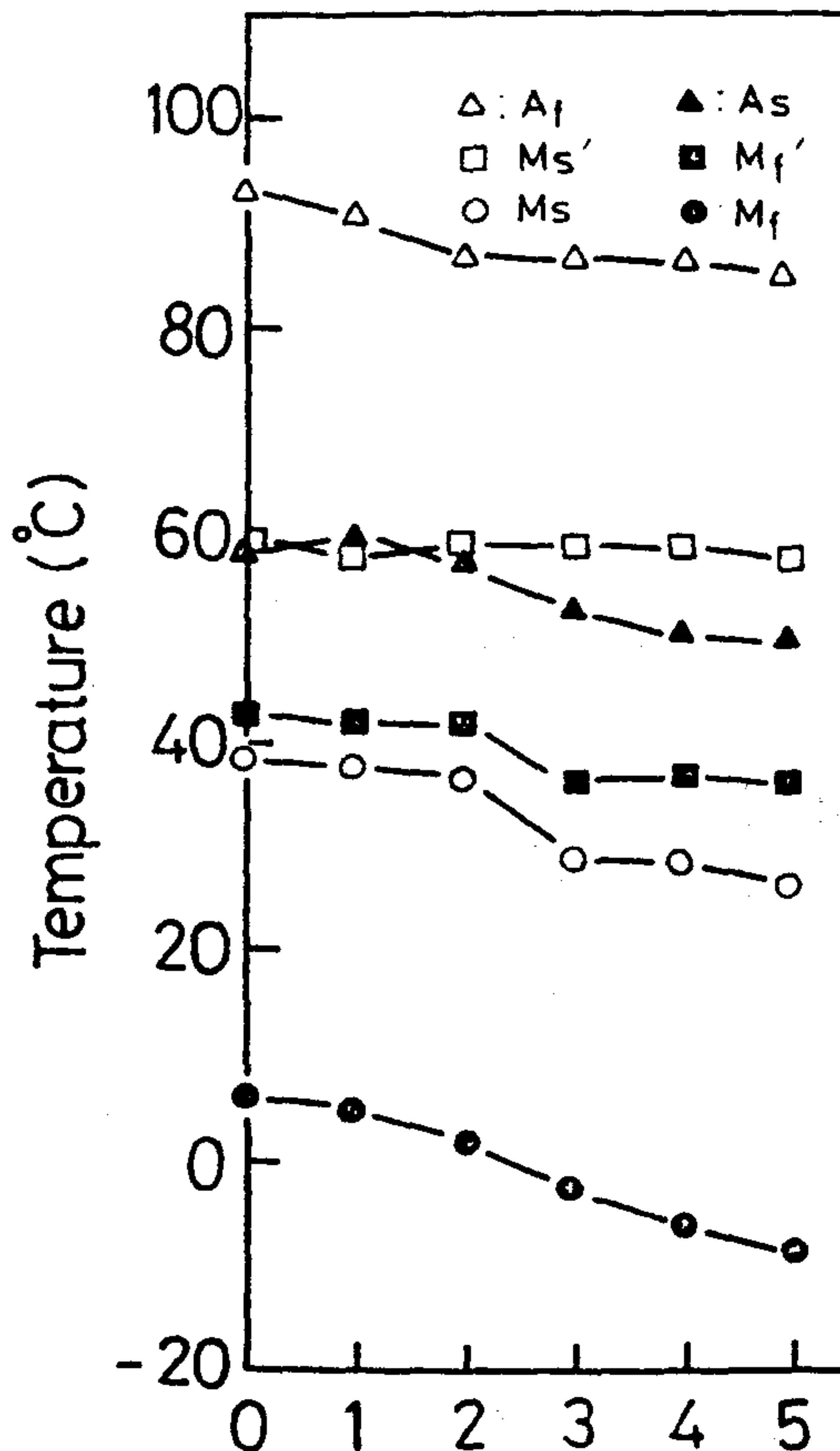
Fig.31은 반복변형효과에 미치는 온도범위의 영향을 나타낸 것으로 $Ni_{50.2}Ti$ 는 M_s 가 -20 °C 정도로 상온 이하이므로 austenite \leftrightarrow R-phase의 cycling만 일어났으며, $Ni_{48.5}Ti$ 의 경우 austenite \leftrightarrow R-phase \leftrightarrow martensite의 cycling이 일어난 것이다. R-phase 변태만 일어난 $Ni_{50.2}Ti$ 의 경우 M'_s 은 물론 M_s , A_f 에도 변화가 없는 것으로 나타나 Ni-Ti계 합금의 응용시 R-phase 변태만 이용하는 경우 거의 열화 현상이 일어나지 않을 것으로 생각된다. Fig.32는 변형량이 변태온도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 열처리 온도가 높을수록 변태온도가 크게 변하고, 있음을 보여준다.

이상에서 본 바와 같이 열처리 온도가 낮을수록 cyclic시 전위도입이 어려워져 cyclic 후 변태온도 변화가 적은 것으로 판단된다. 이는 현미경 조직으로 확인이 가능하였다.



Number of cycles (log scale)

(c)



Number of cycles (log scale)

(d)

(c) for Ti-48.5 at. %Ni, 500°C, $r=0.3\%$

(d) for Ti-48.5 at. %Ni, 800°C, $r=0.3\%$

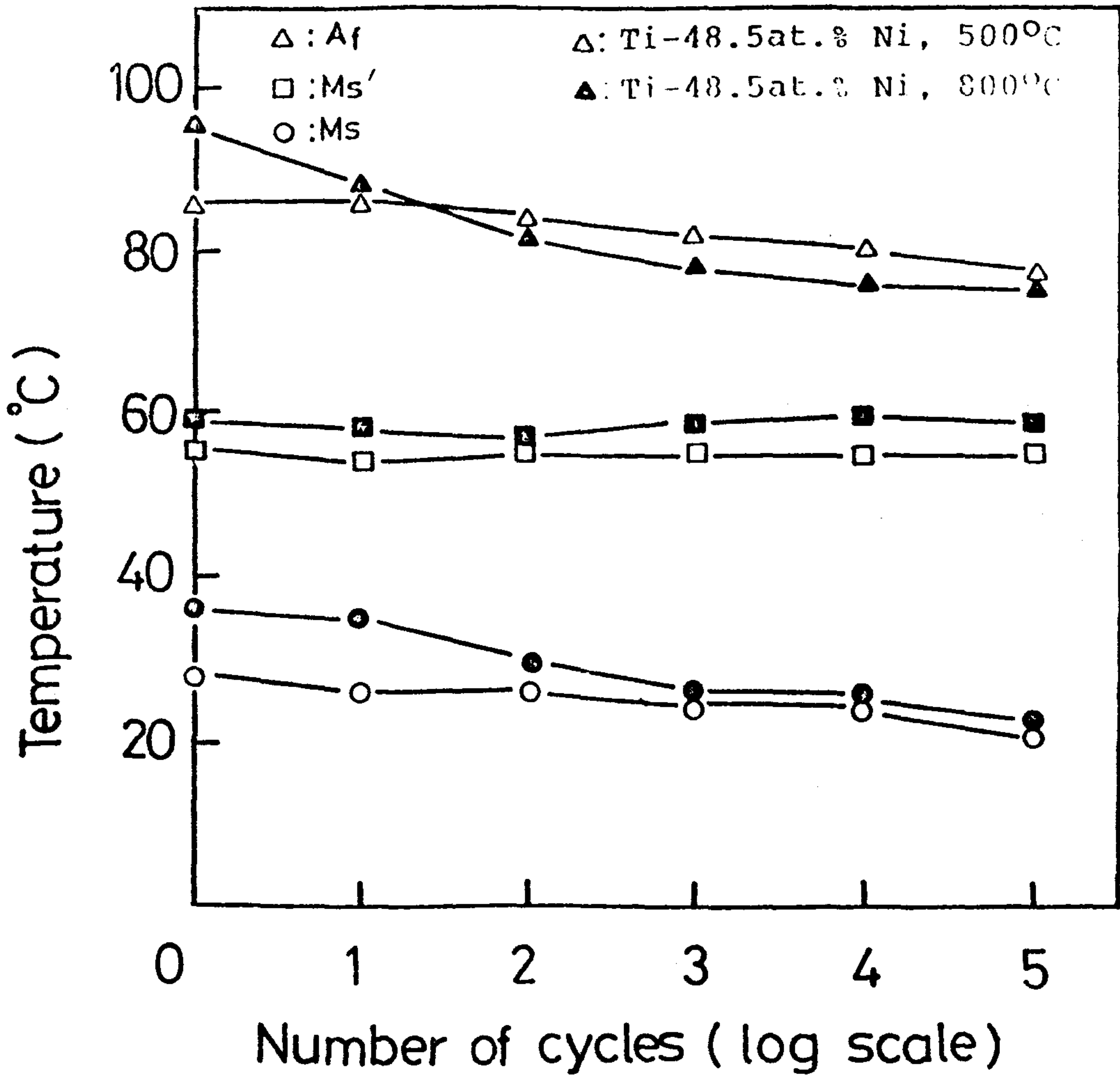


Fig. 30. Effect of heat treatment temperature on the variation of transformation temperature with the number of cycles

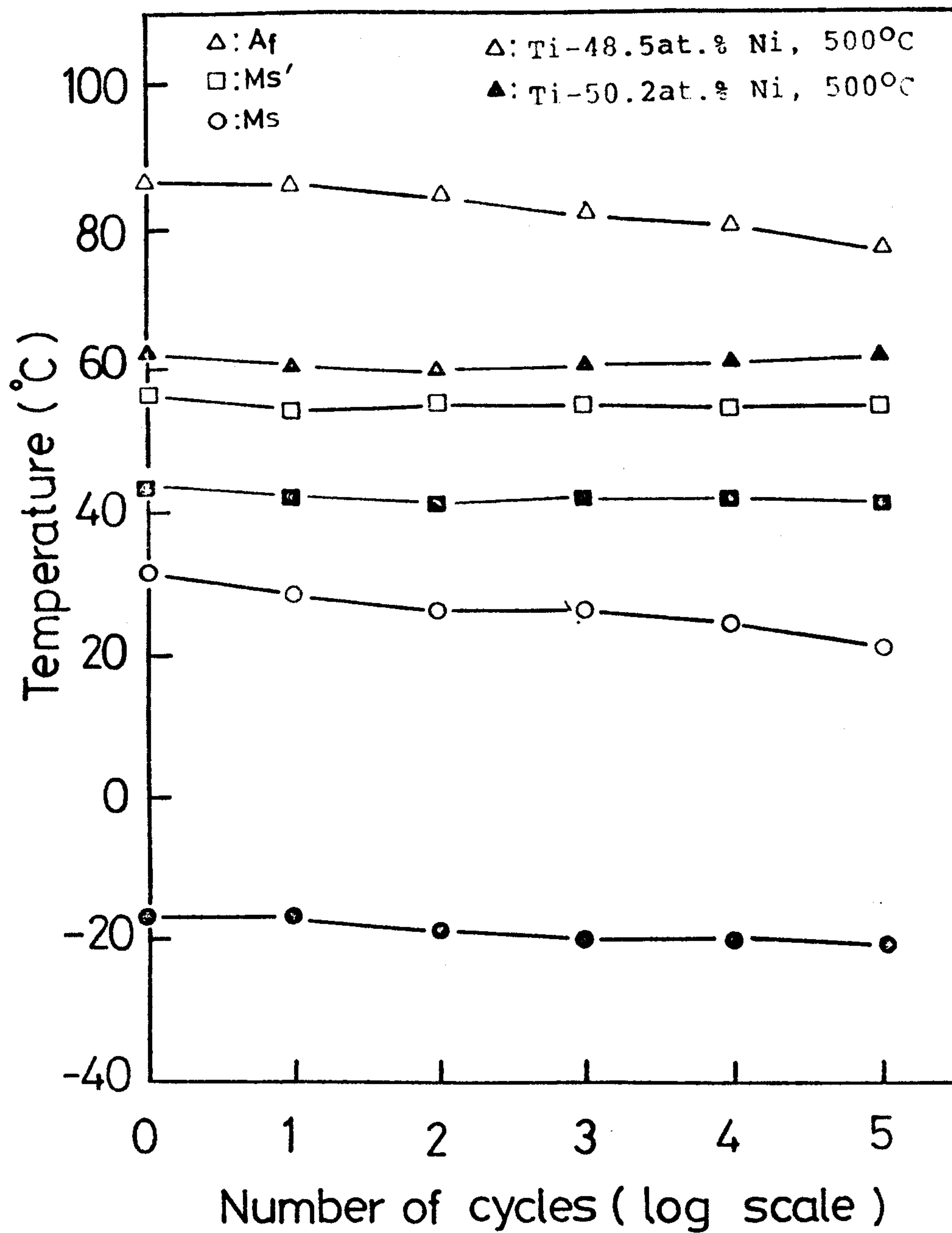


Fig. 31. Effect of composition on the variation of transformation temperature with the number of cycles

2. 반복변형에 의한 회복 길이의 변화

회복길이는 1 ~ 10⁵ 회 반복변형 cycling한 다음 A_f 이상의 water bath에 넣어 형상회복시킨후 시편의 길이를 측정하여 영구변형된 길이를 측정하는 방법으로 행하였다.

Fig. 33은 500 °C 및 800 °C의 온도에서 열처리한 Ni_{48.5}Ti 및 Ni_{50.2}Ti의 시료에 대한 cycling 수에 따른 회복길이의 변화를 나타낸 것으로 각 cycling 수에서의 회복길이를 측정한 후 최초 변형량인 2.3% (24.3mm)에 백분율로 환산하여 표시한 것이다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 Ni_{48.5}의 경우 10³ 이상의 cycling에서 회복길이가 급격히 감소(unrecovered strain의 증가)하는 현상을 볼 수 있으며 10⁵ cycling 후에는 최초 변형량의 30% 정도만이 회복되는 것으로 나타났다. Ni_{50.2}Ti의 경우 Ni_{48.5}Ti 보다 미회복 strain이 작았으며 이는 앞서 설명한 바와 같이 전위의 도입때문이다.

또한 Fig. 34는 cycle 수의 증가에 따른 미회복 변형량의 변화를 나타낸 것으로 Ni_{48.5}Ti 조성의 경우 10⁵ cycle 후의 미회복 변형량이 500 °C 열처리시 1.6%, 800 °C 열처리한 경우 1.7% 정도이나 Ni_{50.2}Ti의 경우 500 °C의 경우 0.8%, 800 °C의 경우 1.0%로 나타났다.

3. 반복변형에 의한 변형량의 변화

Fig. 35는 열처리온도를 500 °C 및 800 °C로, 반복 cycling시의 변형량을 2.3% 및 0.3%로 하여 1 ~ 10⁵ 회 실시한 Ni_{48.5}

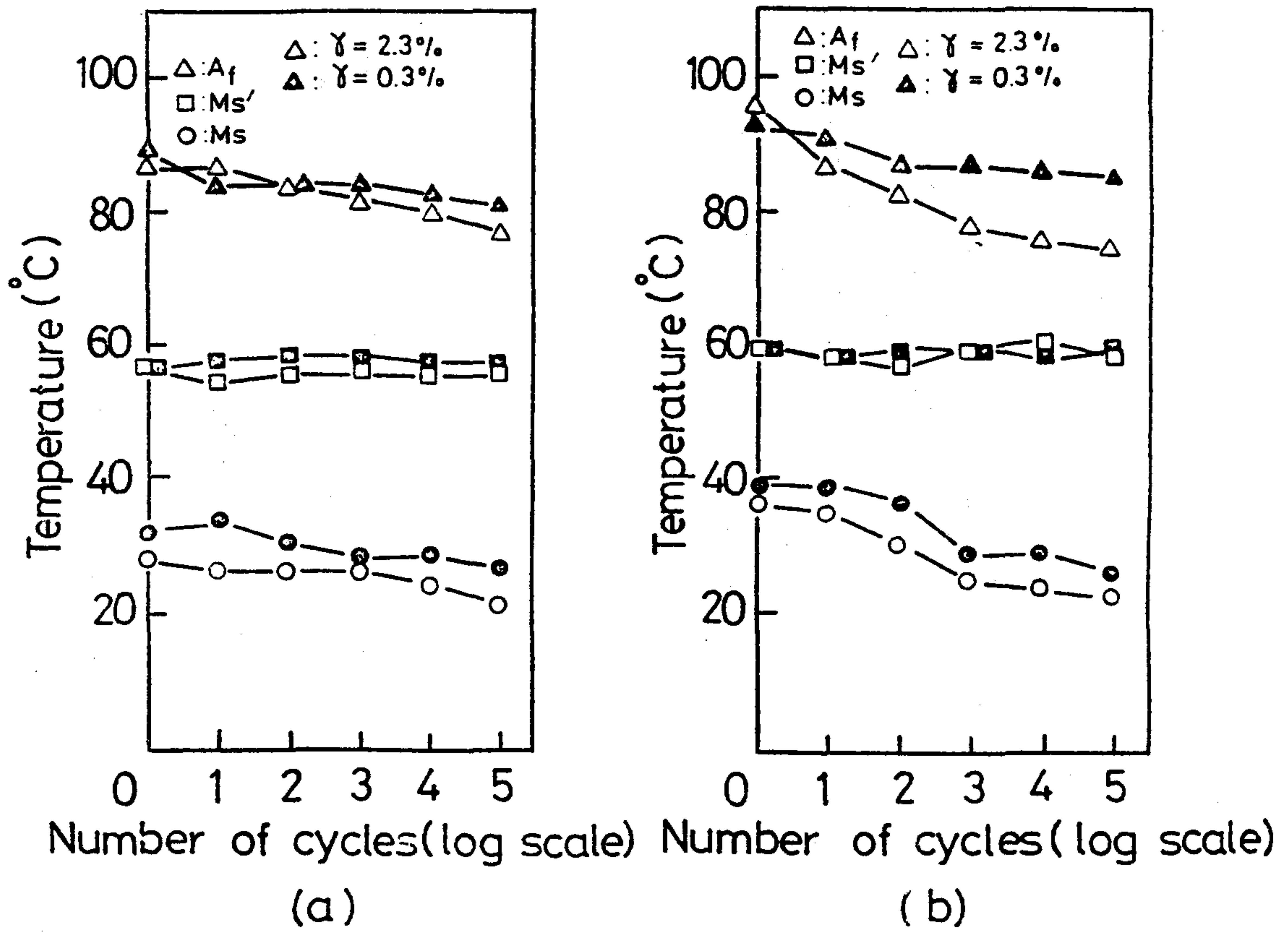


Fig. 32. Effect of strain on the variation of transformation temperature with the number of cycles:

(a) for Ti-48.5 at. % Ni, 500 °C

(b) for Ti-48.5 at. % Ni, 800 °C

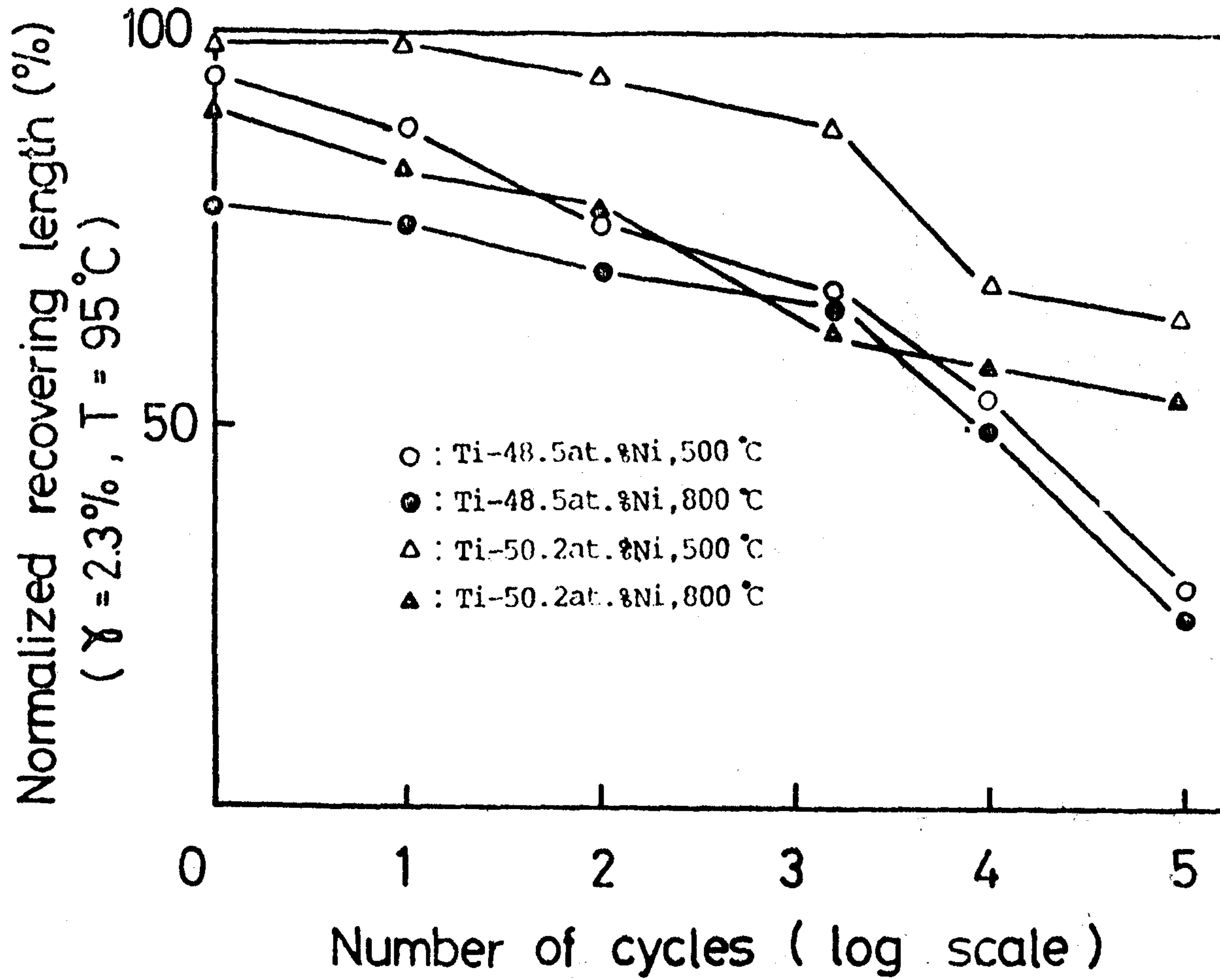


Fig. 33. Effect of thermal cycling on the recovering length

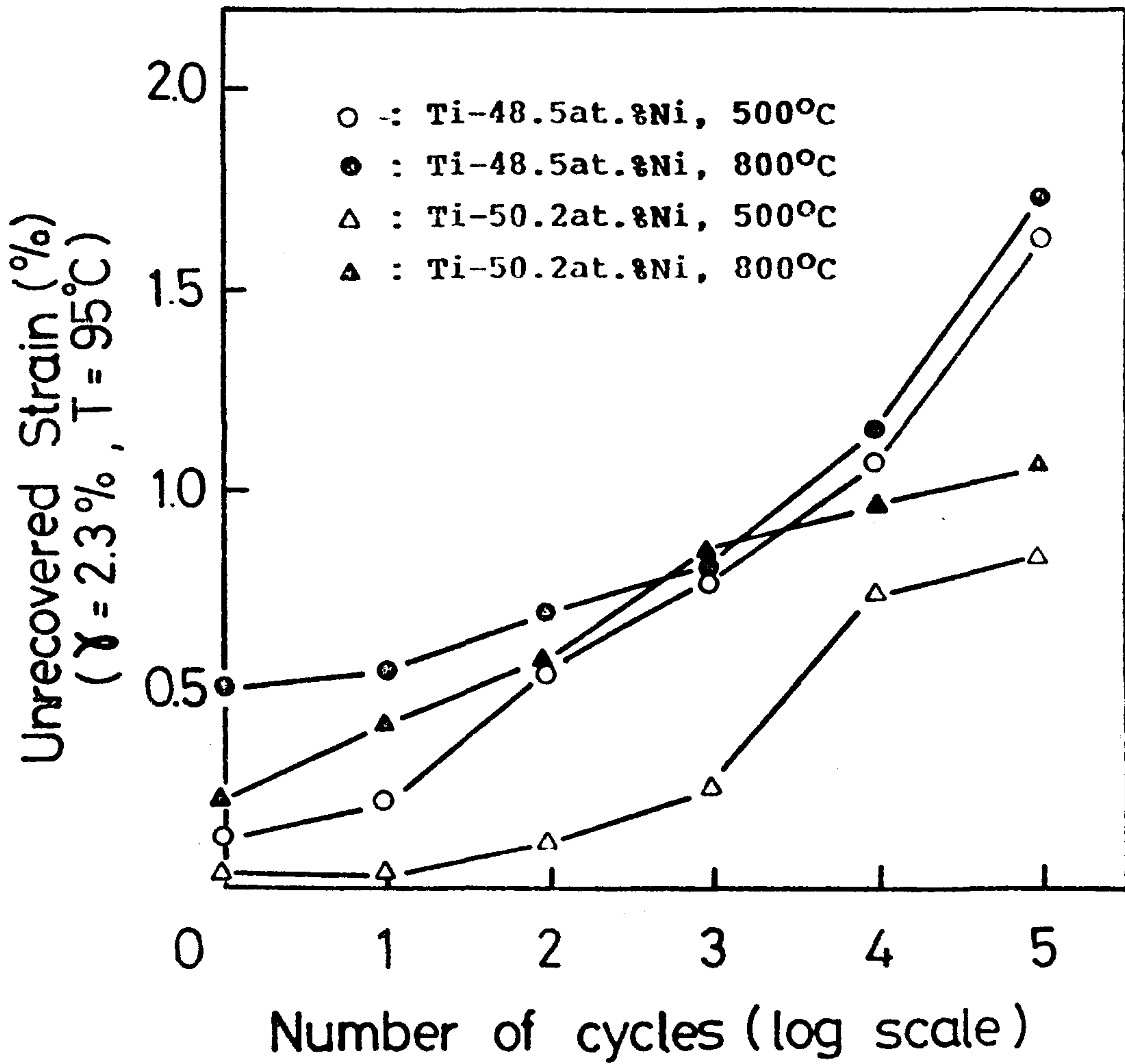
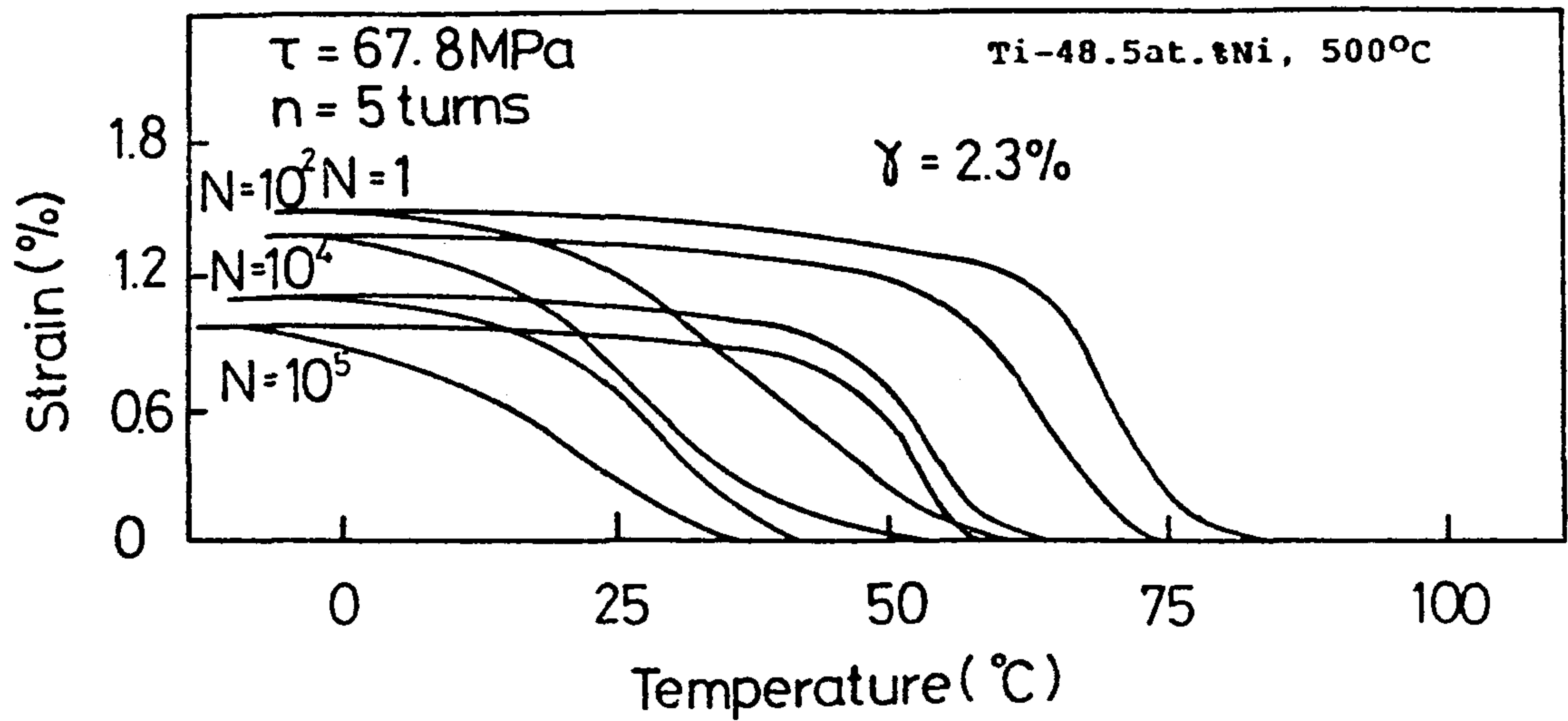
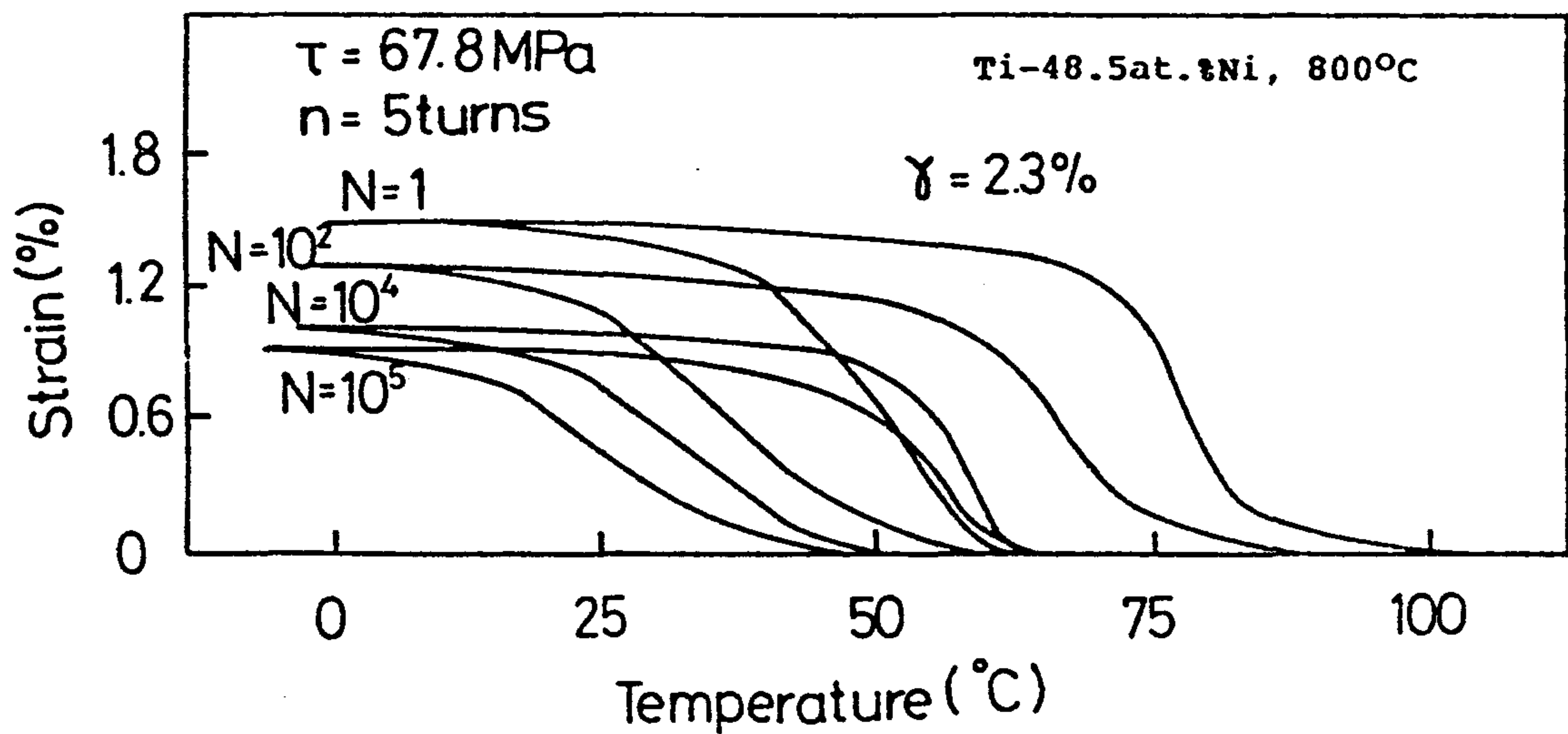


Fig. 34. variation in the unrecovered strain with the number of cycles



(a)

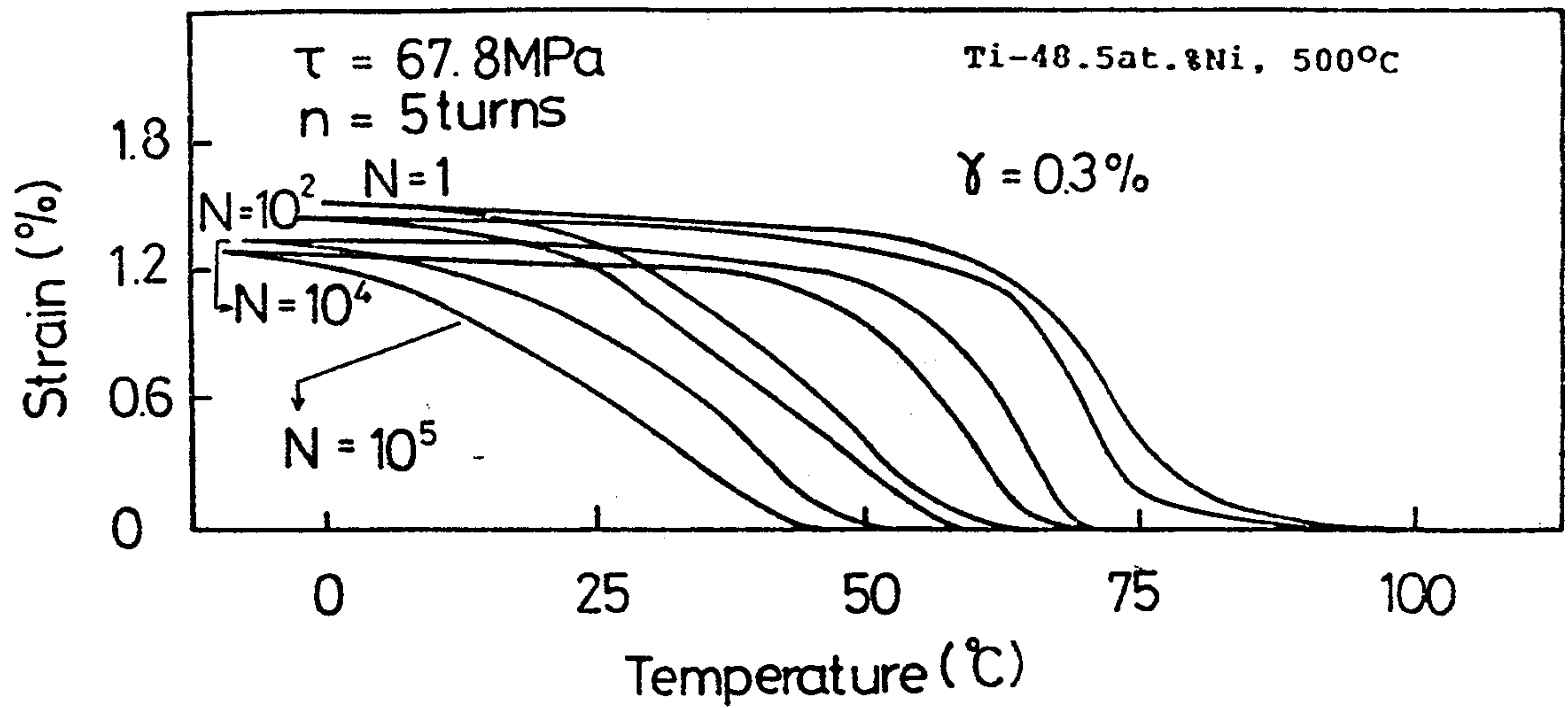


(b)

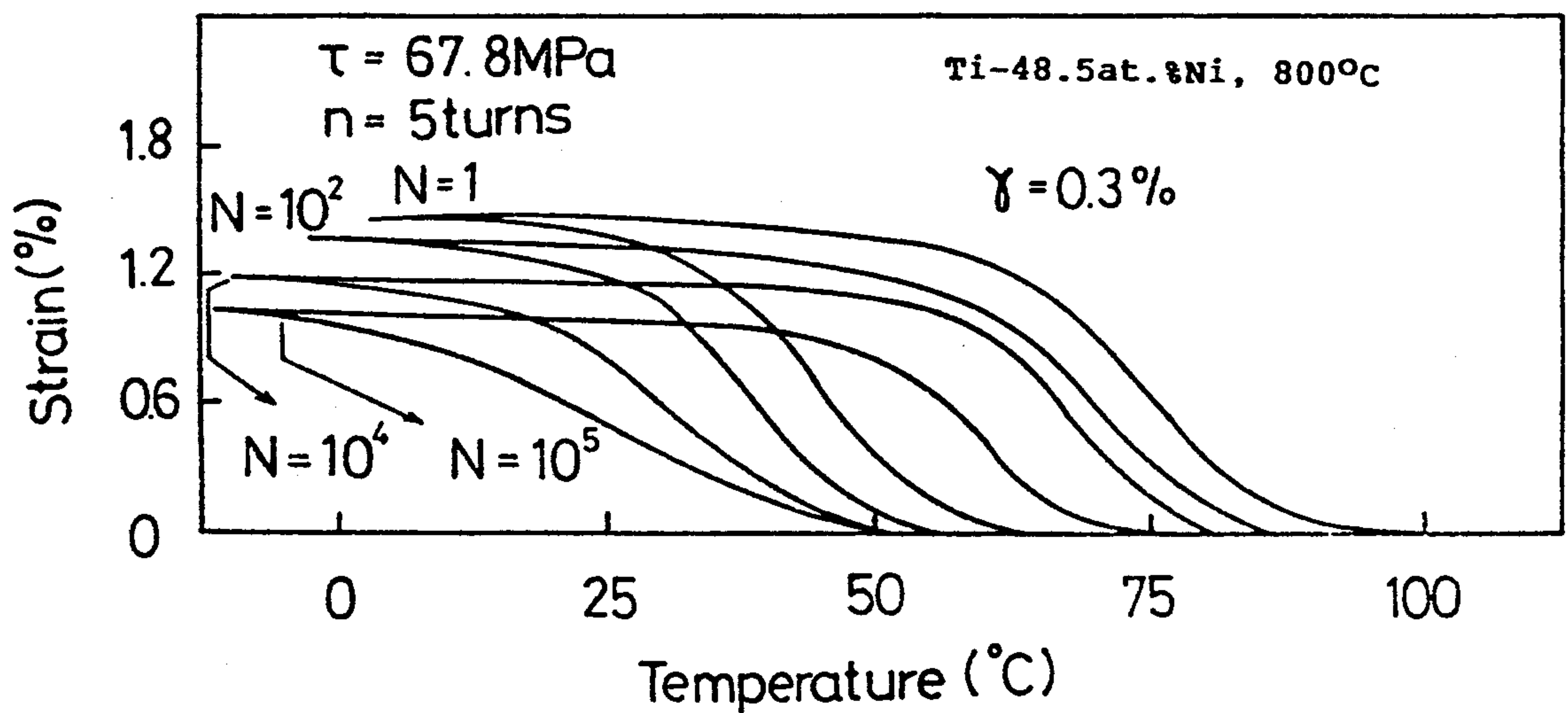
Fig. 35. variation in the strain VS temperature curves with the number of cycles;

(a) for Ti-48.5 at.%Ni, 500 °C. $\gamma = 2.3\%$

(b) for Ti-48.5 at.%Ni, 800 °C. $\gamma = 2.3\%$



(c)



(d)

(c) for Ti-48.5 at.%Ni, 500 C. $\gamma = 0.3\%$

(d) for Ti-48.5 at.%Ni, 800 C. $\gamma = 0.3\%$

Ti 조성의 시편에 대한 일정하중하에서 변형량-온도곡선을 나타낸 것이다. 열처리온도 및 반복변형시의 변형량에 따라 다소 차이는 있지만 전반적인 경향은 cycle 수에 따라 martensite 변태시 변형량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 상변태에 의한 변형량의 감소현상은 반복변형에 의하여 내부에 생성된 전위들에 의한 영구변형으로 martensite variants의 움직임에 의한 변형량이 감소되기 때문으로 사려된다.

Fig. 36은 열처리온도 및 반복변형시의 변형량에 따른 martensite 변태시의 변형량을 관찰하기 위하여 Fig. 35에서 구한 변형량-온도 곡선에서 구한 최대 변형량을 cycling 수에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 10^3 cycle까지는 변형량의 감소현상이 큰 차이가 없으나 10^3 cycle 이후에는 열처리 온도가 높을수록 또한 반복변형시 변형량이 클수록 그 감소폭이 커지는 경향을 나타내고 있다. 따라서 반복변형에 의한 열화현상은 동일조성 하에서도 열처리온도 및 반복변형량의 증가에 따라 더욱 커짐을 알 수 있다.

4. 미세조직의 변화

Fig. 37은 반복변형에 의한 미세조직의 변화를 관찰한 것으로 $Ni_{48.5}Ti$ 조성의 시료를 압연하여 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 다음 앞의 사판형 nitinol 열엔진 실험장치를 이용 $1\sim 10^3$ 까지 반복 변형시킨 후 미세조직을 TEM으로 관찰한 것이다. (a)는 반복변형 이전의 미세조직으로 martensite 상이 관찰되었으며 (b), (c), (d)는

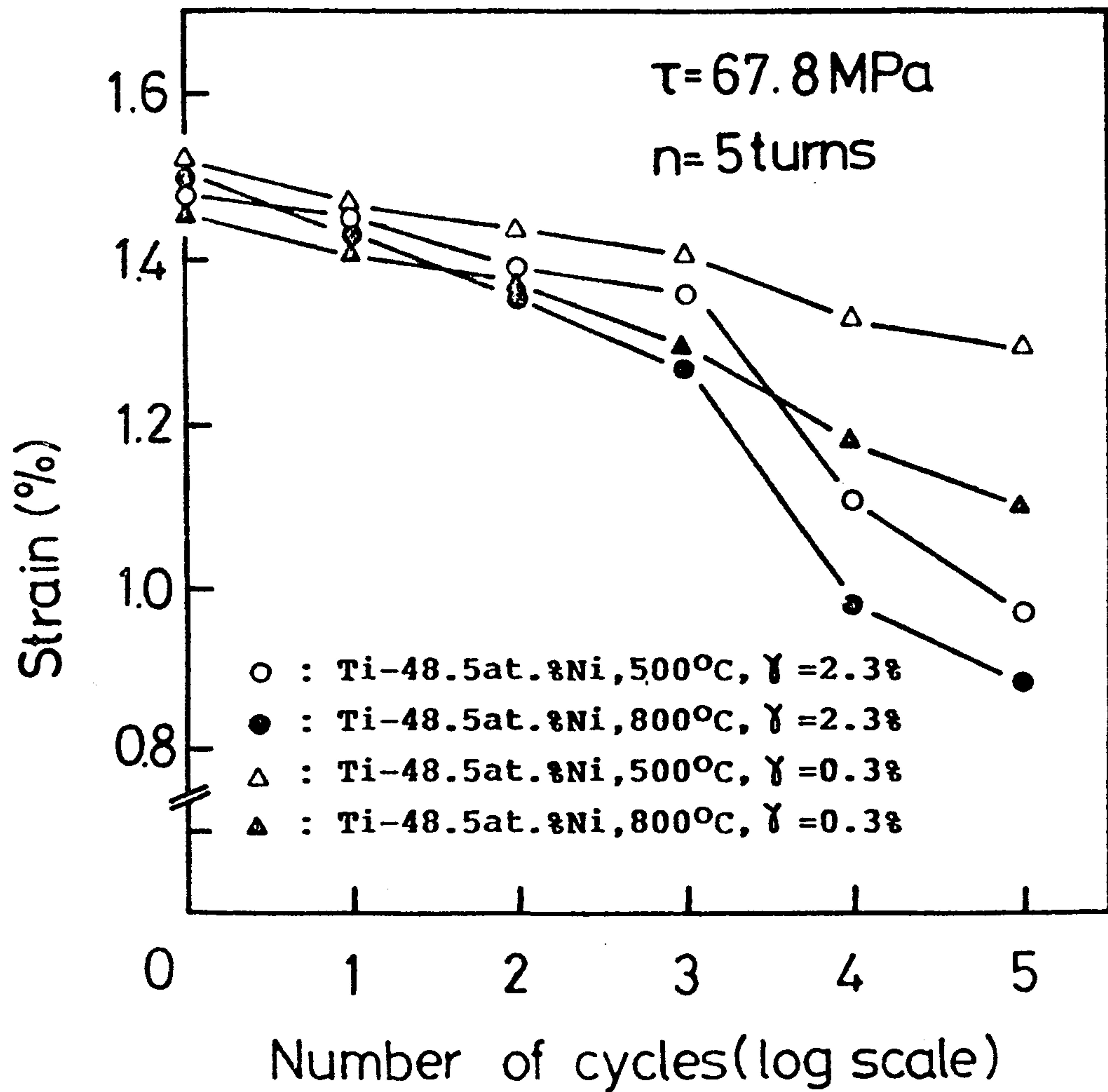
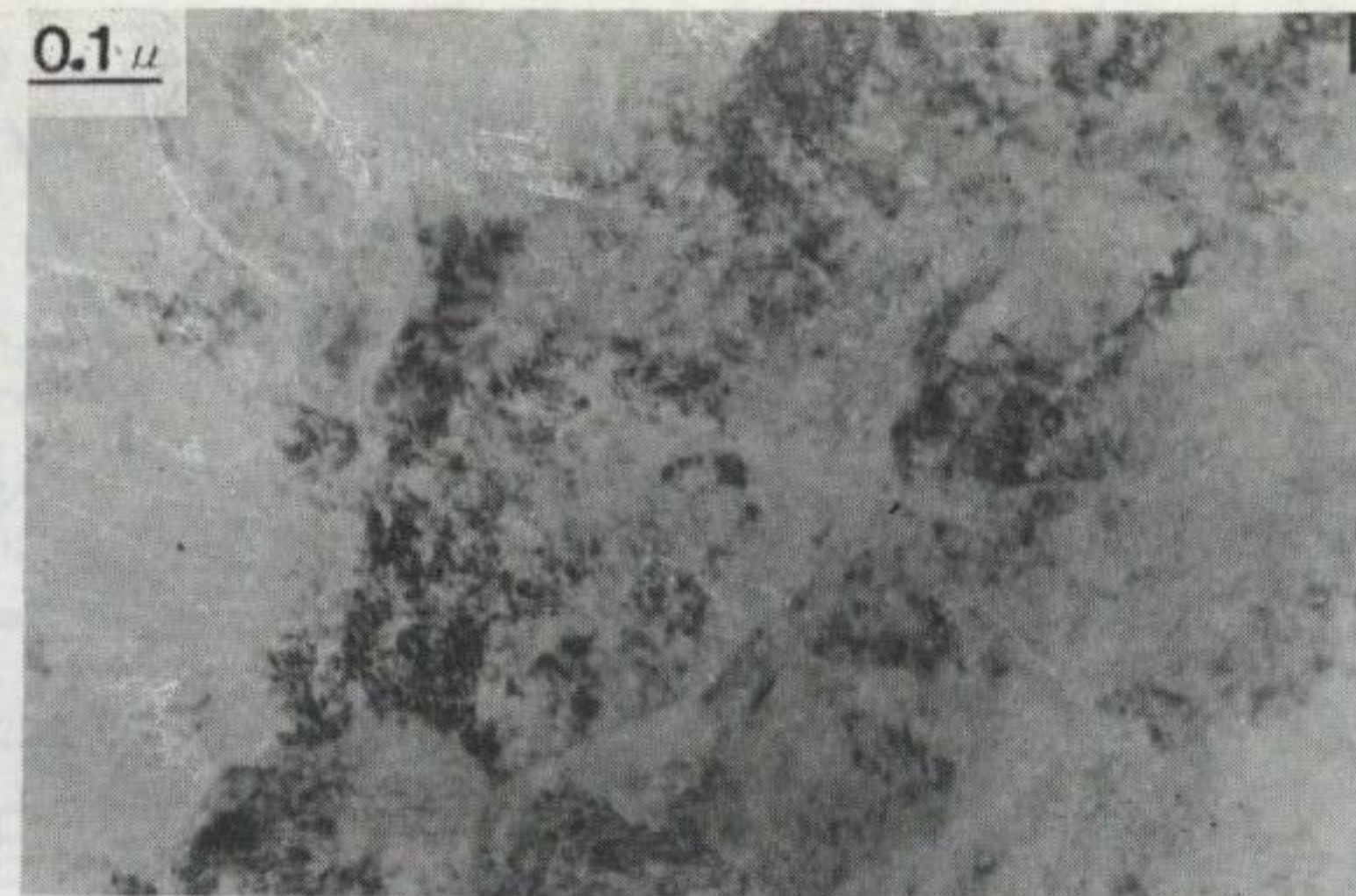


Fig. 36. Change in strain with the number of cycles under constant stress

(a) as-quenched



(b) N=1



(c) N=100



(d) N=1,000

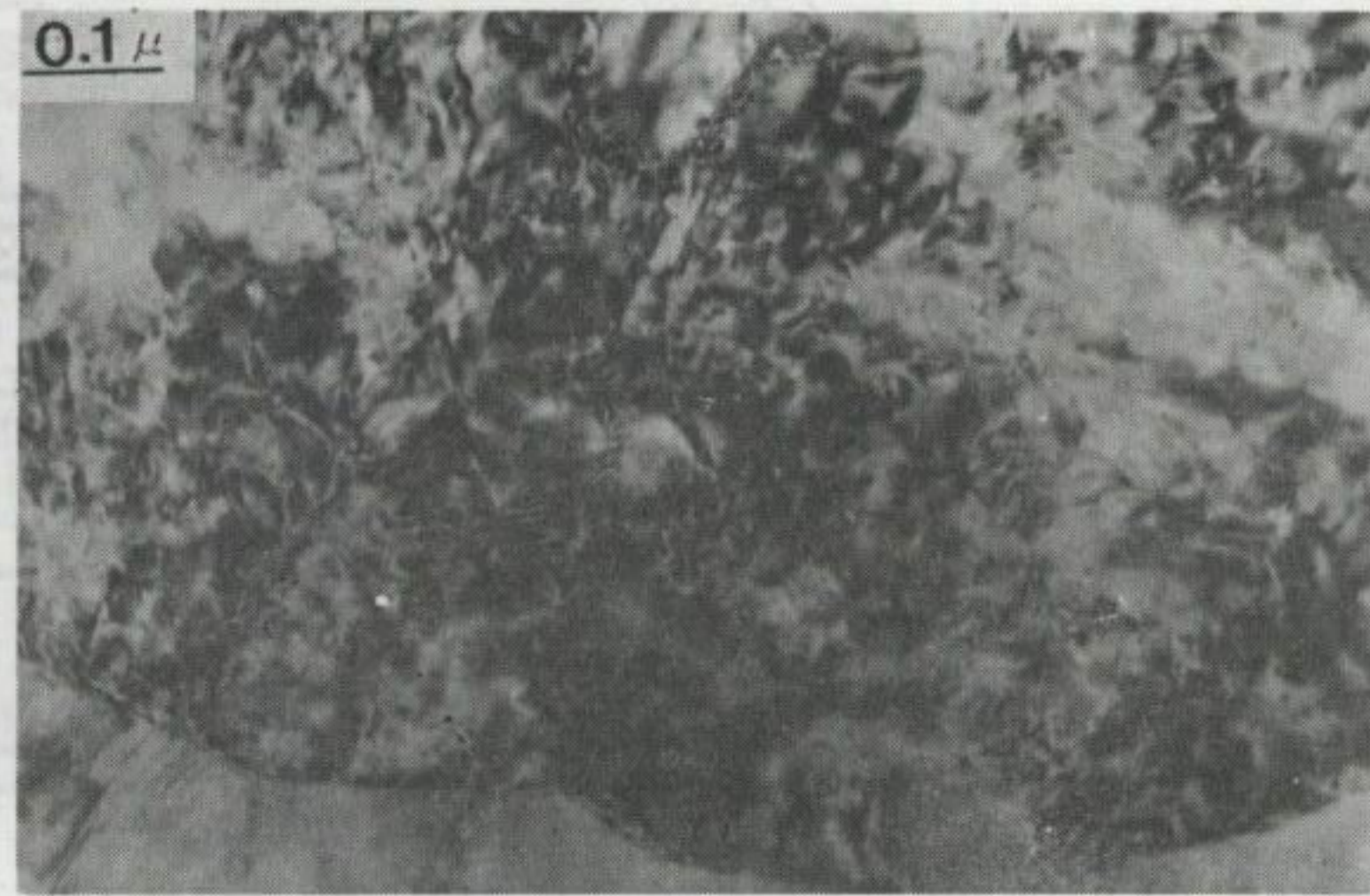


Fig. 37. Transmission electron micrographs of Ti-48.5 at.% Ni, 500 °C:

(a) as-quenched

(b) After 100 cycles

(b) After 1 cycle

(b) After 1,000 cycles

각각 1, 100, 1000 회의 cycling 후의 미세조직을 나타낸 것으로 cycle 수가 증가함에 따라 내부의 전위밀도가 증가되는 것을 관찰할 수 있다.

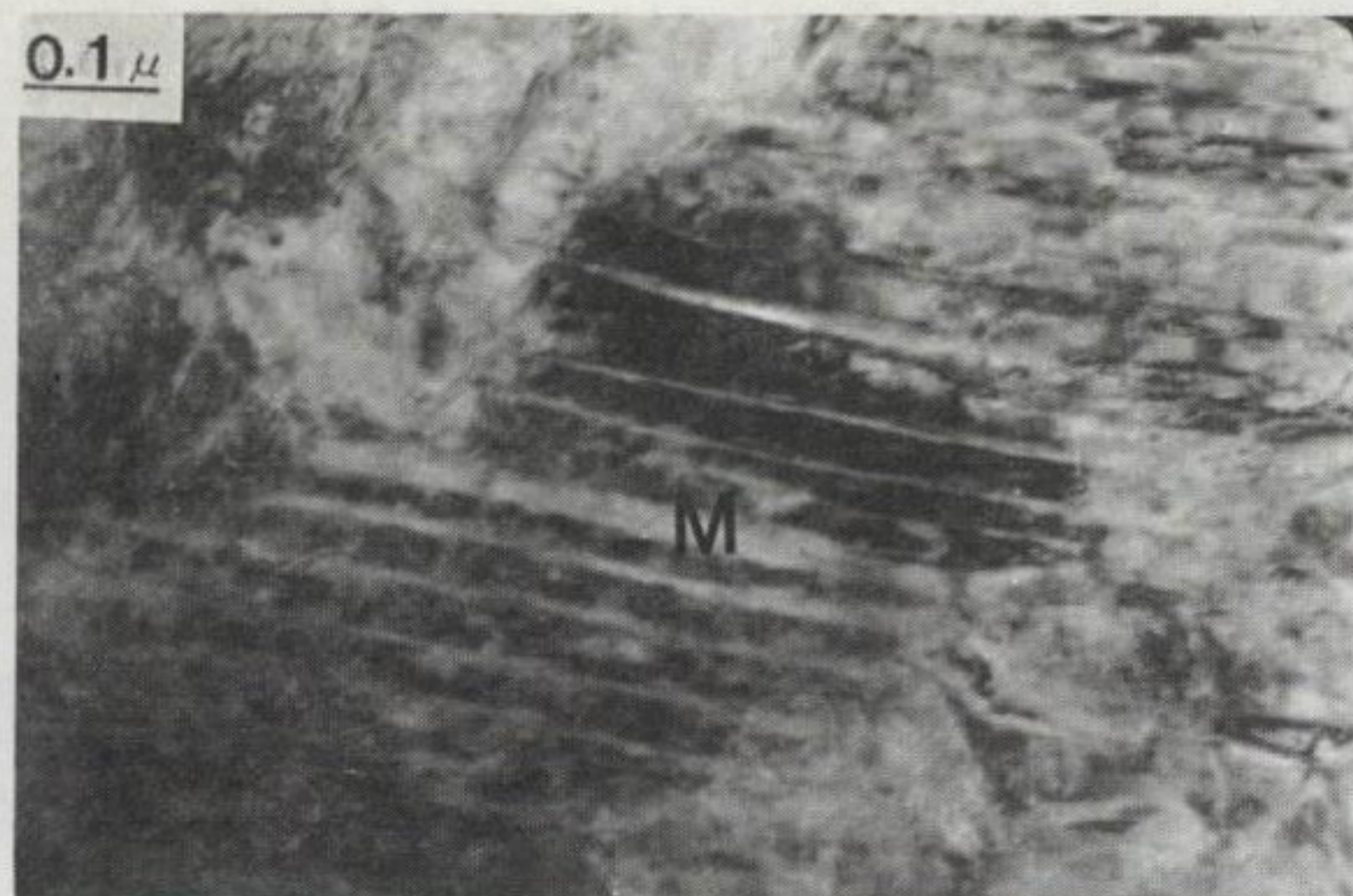
Fig.38 은 800 °C 열처리한 시료의 전자현미경 조직으로 간 변형전의 기지조직 (b)는 (a)조직내의 M 부위에 대한 diffraction pattern 이다.

사진(c)와 (d)는 100 cycle 후의 기지조직과 A 부위의 diffraction pattern으로 (a)와 (c)를 비교하면 cycling의 전위밀도가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 (d)에서 보여주는 diffraction pattern은 zone axis [111]의 CsCl 구조의 B_2 (anstenite) 임이 확인되었다. 이 고온상은 전위에 의해 martensite 변태가 방해받아 austenite가 그대로 남아있는 것이다.

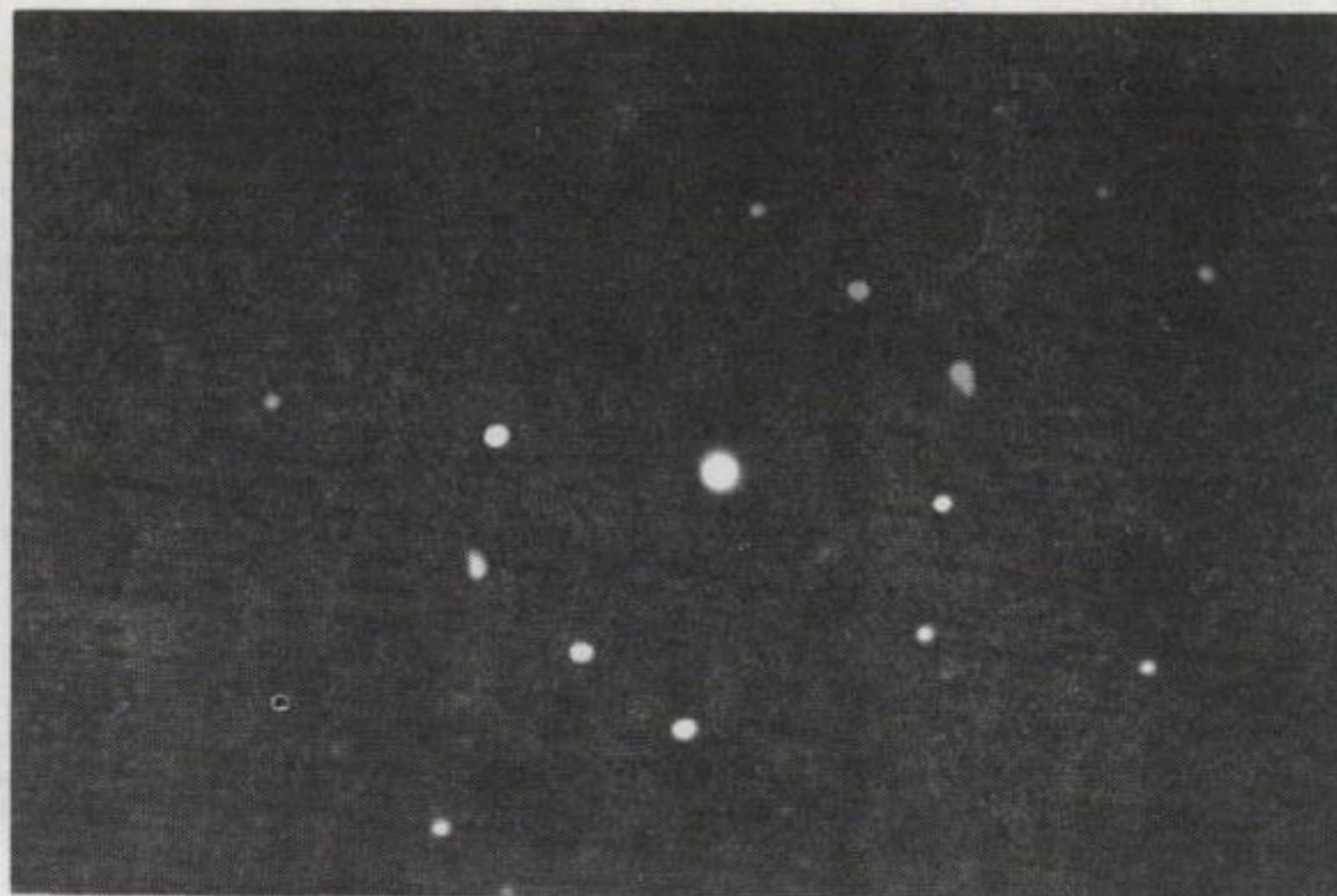
이상의 미세조직 관찰결과로 반복변형시 cycling 수가 증가함에 따라 내부의 전위밀도가 증가하게 되고, 이 전위밀도의 증가 martensite 변태를 어렵게 하여 열화현상을 일으킴을 알 수 있다.

따라서 반복사용에 의한 열화현상을 막기 위해서는 가공강화나 석출강화로 사용시 전위의 도입을 어렵게 하거나 응용시에는 martensite 변태가 일어나지 않는 구간에서 $B_2 \rightleftharpoons$ 중간상 변태만이 일어나도록하는 것이 바람직하다.

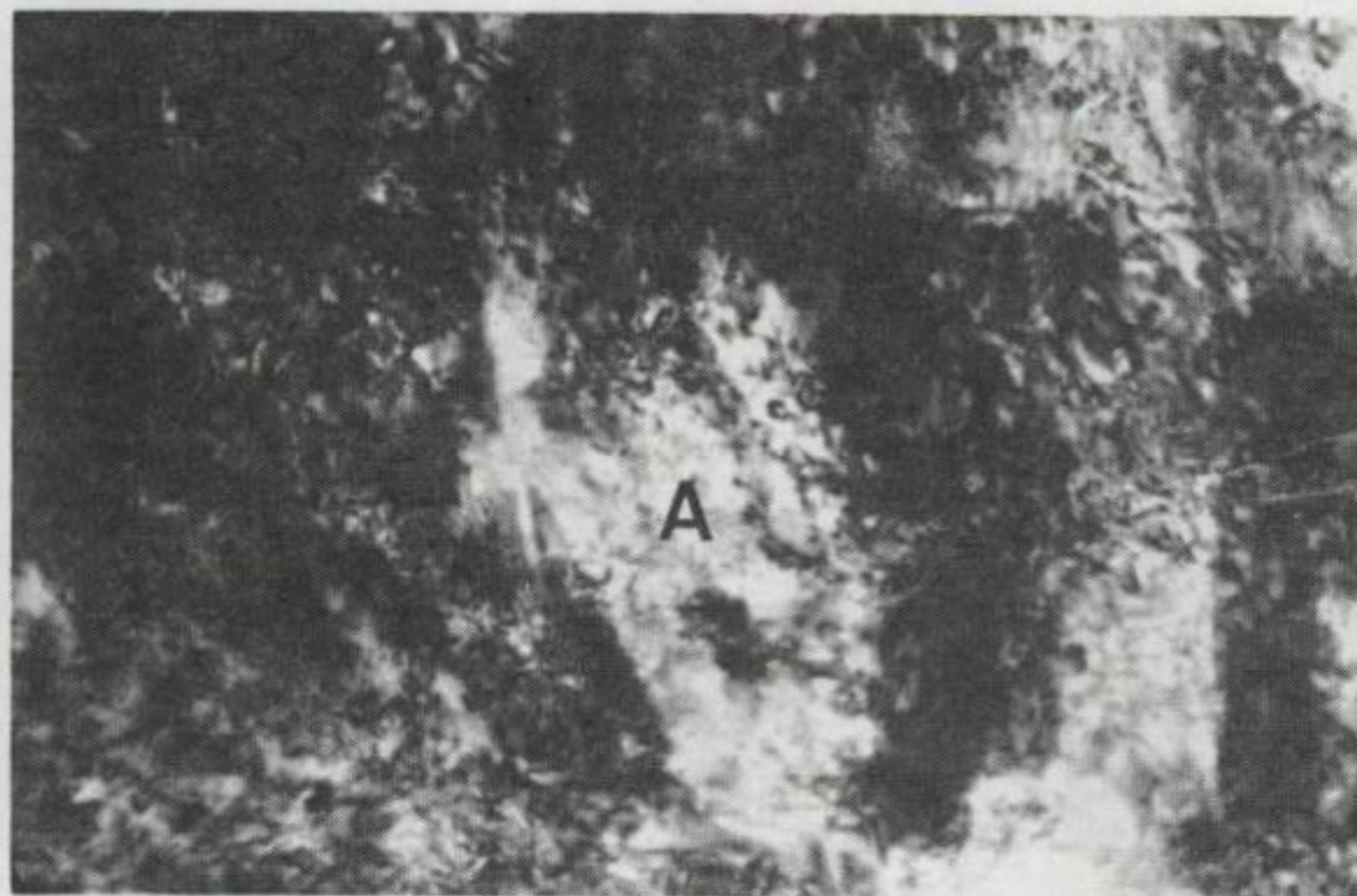
(a) as-quenched



(b)



(c) N=100



(d)



Fig. 38. Transmission electron micrographs of Ti-48.5 at.% Ni, 800 °C:

(a) bright field image of martensite

(c) bright field image of austenite

(b) diffraction pattern of (a)

(d) diffraction pattern of (c)

제 4 절 외부응력이 변태거동에 미치는 영향

외부응력이 변태거동이나 변태온도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $\text{Ni}_{50.0}\text{Ti}_{50.0}$ 을 냉각가공 후 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소둔한 선재 (이하 시료 A)와 $\text{Ni}_{56.0}\text{Ti}_{49.4}$ 를 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 용체화 처리 후 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 시효시킨 선재 (이하 시료 B)를 택하였다. 선재에 drill chuck을 이용하여 dead weight를 걸어주어 냉각가열시키면서 전기저항과 길이의 변화를 측정하여 변태거동을 관찰하였다.

Fig.39와 Fig.40은 시료 A에 각각 전기저항과 길이변화 (strain 변화)에 미치는 응력의 영향을 보여주고 있다. 전기저항곡선과 strain 변화에서 구한 변태온도는 정확히 일치하고 있다.

Fig.39에서 보면 $\sigma = 0$ 와 $\sigma = 17.9\text{ MPa}$ 의 곡선은 냉각시 Austenite \rightarrow Incommensurate R-phase \rightarrow Commensurate R-phase \rightarrow Martensite 순으로 변태가 일어나고, 또 가열시에도 Martensite \rightarrow Commensurate R-phase \rightarrow Austenite 순으로 일어난다. 또한 $\sigma = 17.9\text{ MPa}$ 에서 $T_{R'}$, T_R 은 $\sigma = 0$ 의 Curve에 비하여 거의 변화가 없는 반면 M_s 와 M_f 는 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 상승하였다. 이는 17.9 MPa 정도의 응력이 중간상 변태에는 그다지 영향을 주지 못하나 martensite 변태를 촉진시키고 있음을 알 수 있다. $\sigma = 62.3\text{ MPa}$ 에서는 가열시 중간상 변태 peak가 나타나지 않아 martensite에서 austenite로 직접 변태함을 알 수 있

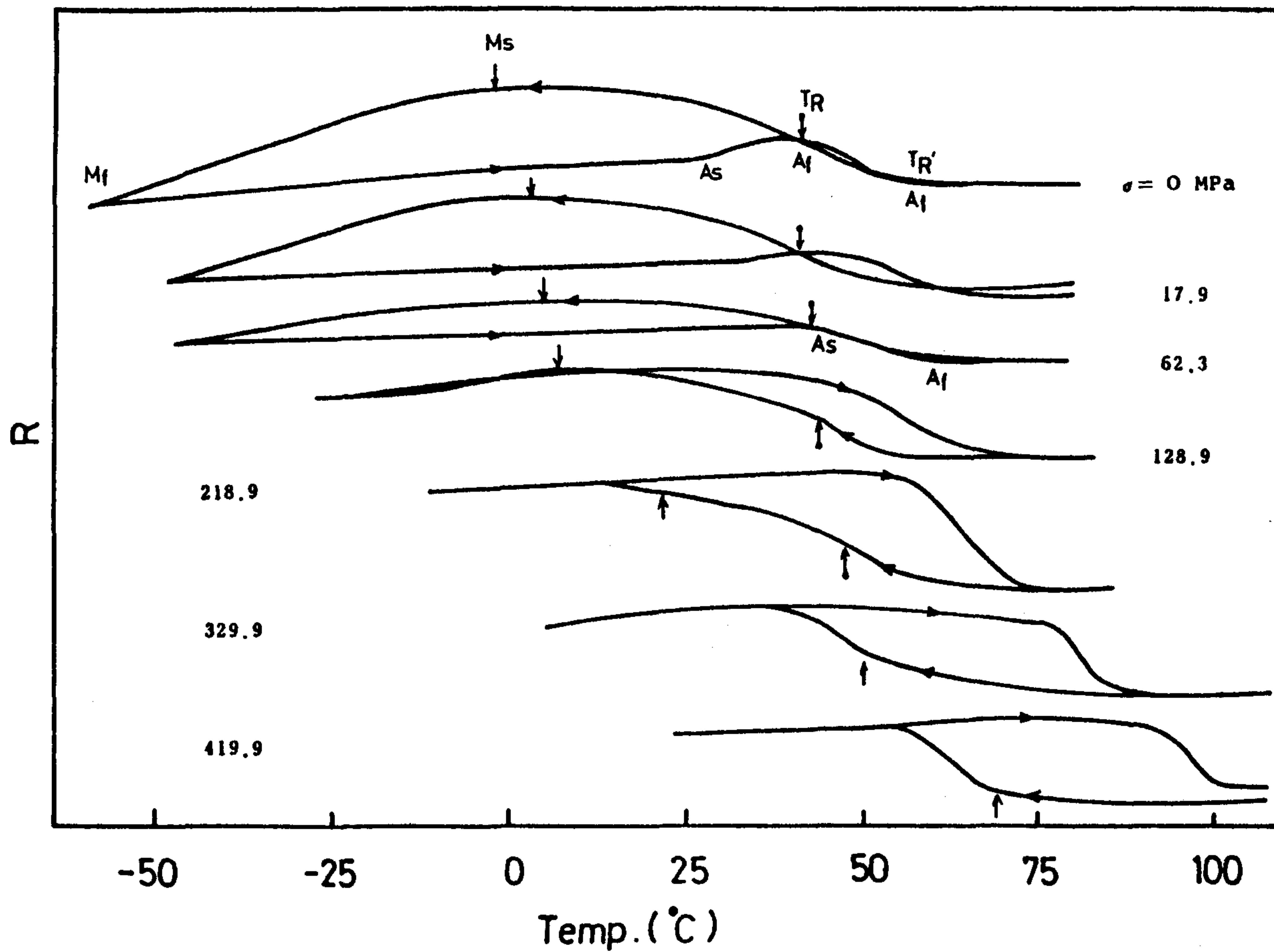


Fig. 39. The effect of stress on electrical-resistance curves for specimen A

다. 또한 응력의 증가에 따라 M_s 에서 M_f 로 냉각시 전기저항 감소가 둔화되고 있는데 이는 $\Omega = \rho \frac{l}{A}$ 식에서 l 이 증가하기 때문에 (A 는 감소) 비저항 ρ 가 크게 감소하더라도 실제 저항 Ω 는 그다지 감소하지 않기 때문이다. 같은 이유에 의해서 $\sigma = 128.9 \text{ MPa}$ 에서 M_s 와 M_f 사이에서 전기저항 감소가 거의 없고 A_s 에서의 전기저항치가 T_R 에서 보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. $\sigma = 218.9 \text{ MPa}$ 에서 martensite 변태시 길이 길이증가(단면감소)에 의한 factor가 비저항 감소보다 크기 때문에 전기저항치가 오히려 증가하게 된다.

$\sigma = 329.9 \text{ MPa}$ 에서 T_R 에서 M_s 까지의 냉각구간에서 전기저항 증가는 매우 작아지고 T_R 의 식별이 불가능해지며, Fig.40에서 보면 이 응력에서는 R-phase 변태에 수반되는 strain이 없는 것을 알 수 있다.

$\sigma = 420 \text{ MPa}$ 에서 가열시 A_f 이상에서도 전기저항값이 회복되지 않고 잔류전기저항이 생기는 것을 볼 수 있는데 이는 이 응력에 의해서 변태시 slip에 의한 소성변형이 일어났기 때문에 그만큼의 잔류전기저항이 생기는 것으로 설명할 수 있다.

Fig.41은 시료A에 대한 변태점들에 미치는 응력의 영향을 나타내고 있다. M_s 는 128.9 MPa 의 응력까지는 매우 낮은 속도로 증가하다가 100 MPa 당 20°C 의 매우 큰 비율로 상승하고 있다. 이는 martensite 계면 이동에 필요한 응력이 150 MPa 정도이므로 16) 이 응력이하는 변태에 영향을 주지 못하기 때문으로 생각된다. A_s 역시 M_s 와 같이 128.9 MPa 이상의 응력에서 급증하고

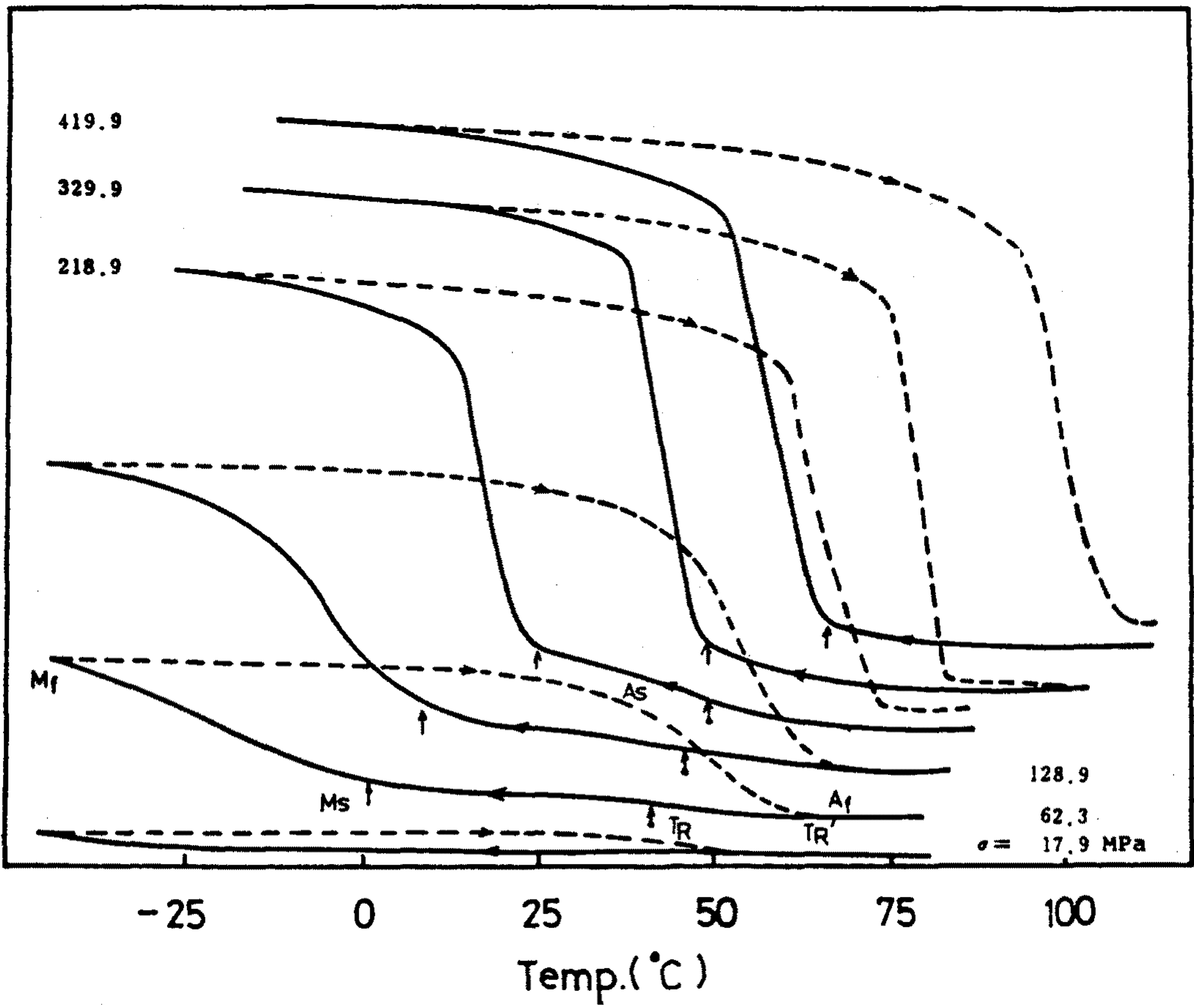


Fig. 40. The effect of stress on strain curves for specimen B

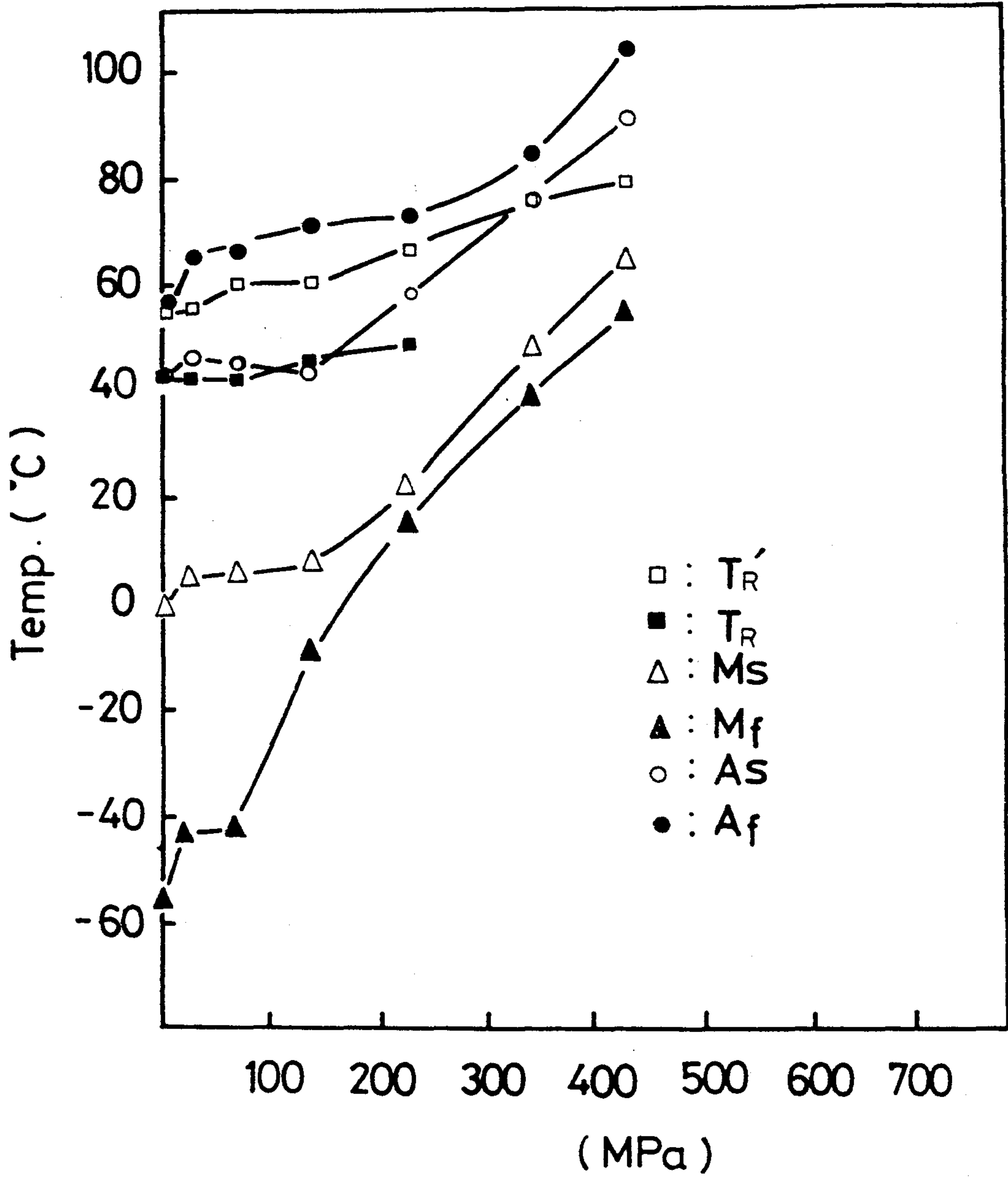


Fig. 41. The effect of stress on transformation temperatures for specimen A

있으며, T_R 과 T_R 은 응력에 따라 그 상승폭이 매우 미미하다. 응력 증가에 따라 M_s 는 크게 증가하고 T_R 은 매우 서서히 증가하므로 330MPa 정도의 응력 이상에서는 R-phase 변태가 나타나지 않는다. 최근 Ni-Ti계 형상기억 합금은 hysteresis가 작은 Austenite \leftrightarrow R-phase의 변태를 이용하고 있는 것에 비추어 볼 때 높은 응력이 걸리게 되어 R-phase 변태가 소멸되지 않도록 해야 한다.

Fig.42 는 martensite 변태구간 ($\Delta T = M_s - M_f$)에 미치는 응력의 영향을 나타내고 있는데 $\sigma = 0$ 일때 ΔT 가 55℃로 매우 크다가 응력이 증가함에 따라 급격히 감소하여 약 200 MPa 정도에서는 10℃ 내외의 작은 값을 보여주고 있다.

이는 저응력하에서 중간상이 안정하여 martensite 변태가 쉽게 일어나지 못하여 상당히 온도구간에 걸쳐서야 martensite 변태가 완료되나 응력의 증가는 중간상을 불안정하게 하여 martensite 변태를 용이하게 하기 때문이다.

Fig.43 은 변태에 수반되는 strain에 미치는 응력의 영향을 나타낸 그림으로 여기에서 ϵ_{ic} 는 218.9 MPa 이상의 응력에서는 ϵ'_R 과 ϵ_R 의 구분이 어려워 이 두 값을 합하여 총 strain을 나타낸 것이다. 218.9 MPa 이상의 응력에서 ϵ_{ic} 는 급격히 감소하고 ϵ_M 은 급증하고 있는데 이는 약 218.9 MPa의 응력까지는 중간상(R-phase)이 안정하여 중간상 variants들의 이동에 의한 strain이 충분히 일어나지만 그 이상의 응력에서는 martensite 생성이 크게 촉진되어 중간상 variants의 이동이

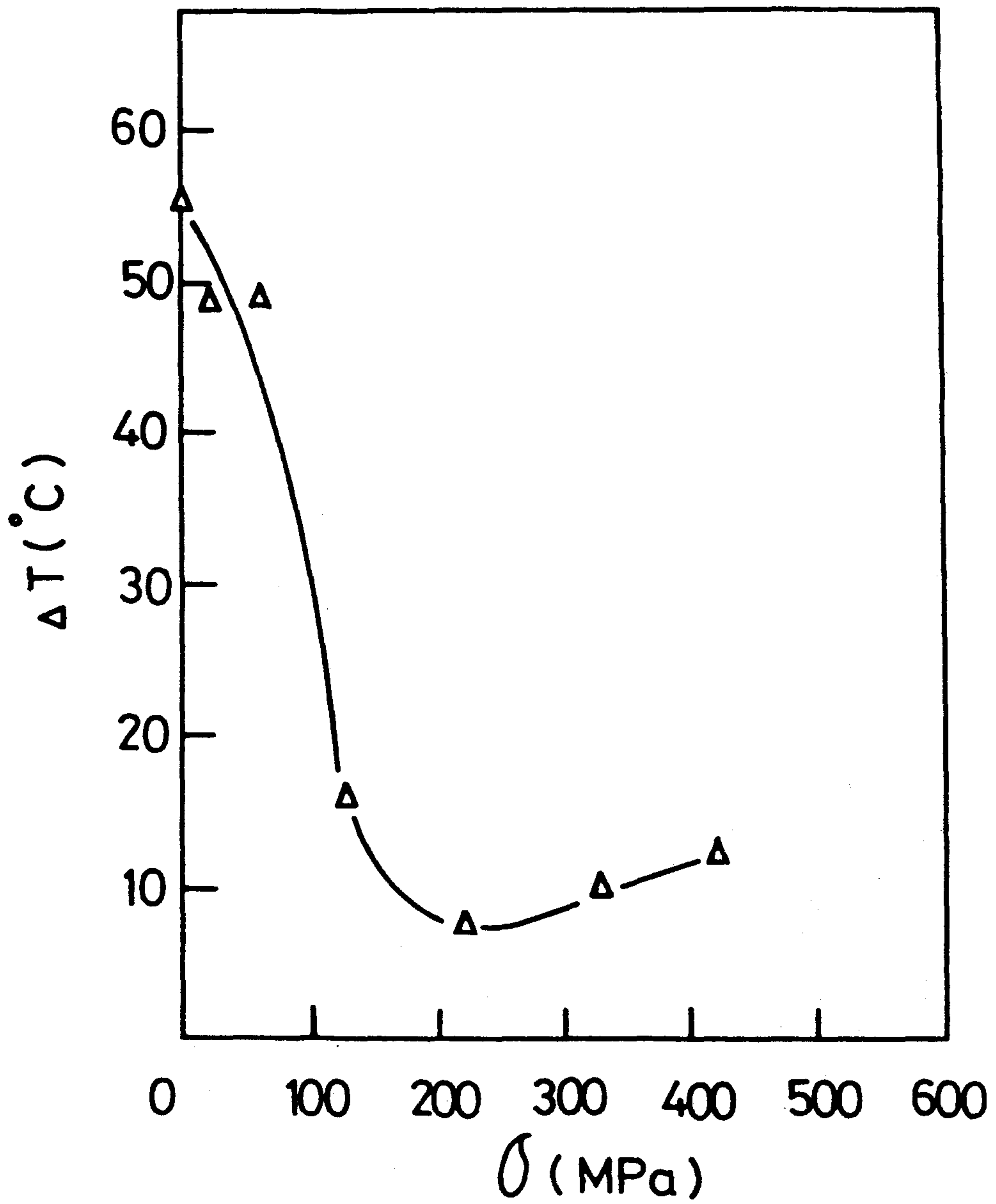


Fig. 42. The effect of stress on ΔT (Ms ~ Mf) for specimen A

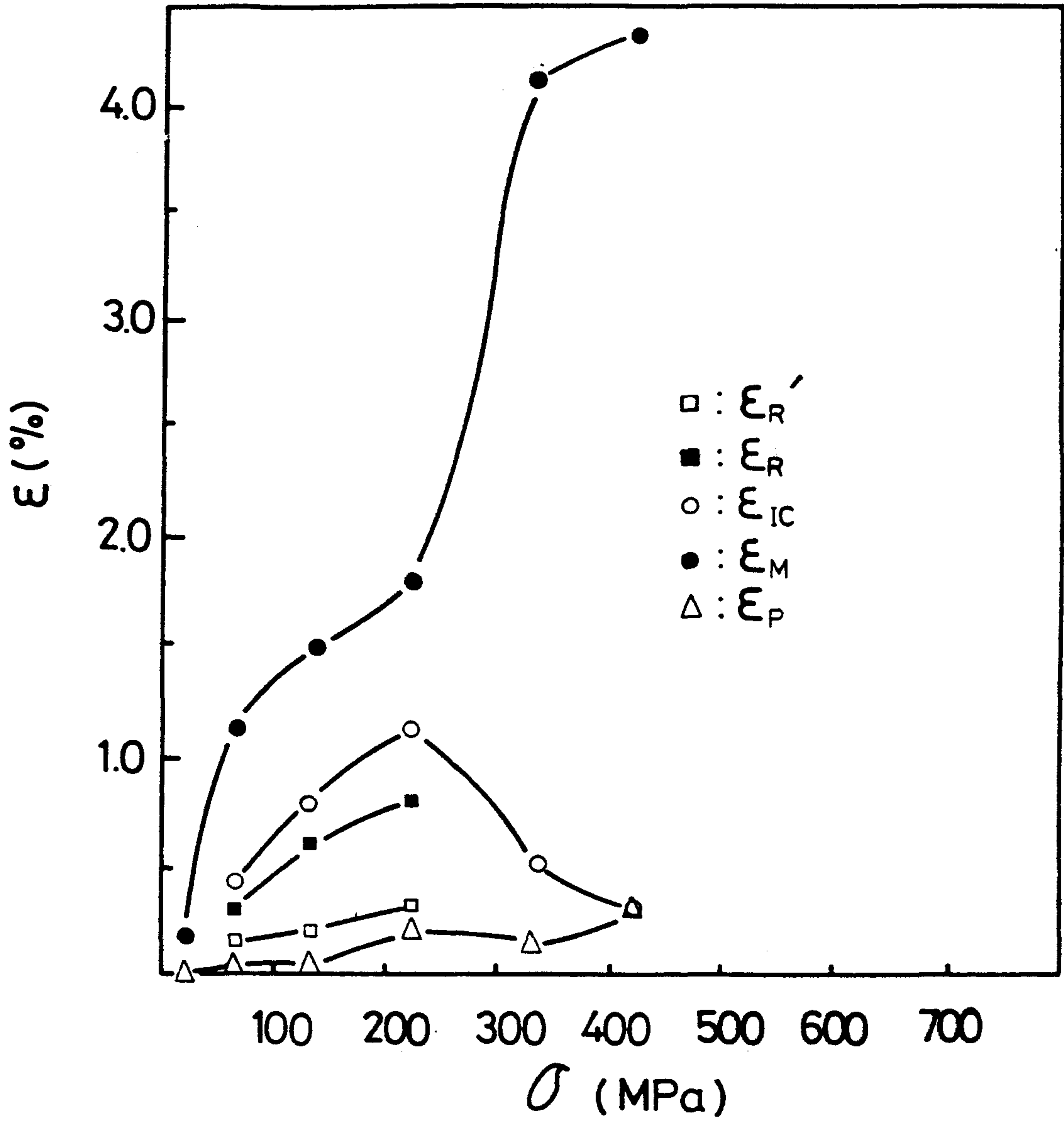


Fig. 43. The effect of stress on strains for specimen A

끝나기 전에 martensite variants 의 생성 및 이동에 의한 strain 이 일어나기 때문이다. ϵ_p 는 응력증가에 거의 무관하게 낮은 값을 보이다가 419.9 MPa 에서 증가하기 시작하는데 이렇게 작은 ϵ_p 는 시료내부에 전위가 남아 있어 slip 변형이 그만큼 어렵다는 것을 보여준다.

Fig.44, 45 는 시료 B 에 대하여 각각 전기저항곡선과 strain 변화에 미치는 응력의 영향을 보여주고 있다. Fig.44에서 보면 $\sigma = 0$ 와 $\sigma = 73.4$ MPa 의 curve 는 냉각시 Austenite \rightarrow Incommensurate R-phase \rightarrow Commensurate R-phase \rightarrow Martensite 로 변태하는등 시료 A 와 비슷한 거동을 나타내고 있다.

시료 A 의 경우 $\sigma = 130$ MPa 정도에서 M_s 가 증가하기 시작하는데 비하여 시료 B 의 경우 $\sigma = 73.4$ MPa 에서도 M_s 가 증가하는 경향을 나타내고 있어 시료 B 에서의 martensite variants 의 움직임이 시료 A 보다 쉬운 것을 암시하고 있다.

$\sigma = 128.7$ MPa 에서 가열시의 중간상 변태 peak 가 소멸되어 martensite 에서 직접 austenite 로 변태함을 알 수 있다.

응력이 증가함에 따라 martensite 변태시의 전기저항이 감소가 둔화되어 $\sigma = 350.7$ MPa 의 curve 에서는 martensite 변태시 이 큰 strain 으로 전기저항의 증가치가 먼저 비저항 값의 감소를 능가하게 되어 M_s 에서 M_f 로 냉각시 오히려 전기저항이 증가하였다. 응력이 더욱 증가할수록 martensite 변태시의 전기저항 증가치가 커지고 잔류전기저항도 증가하게 되었다.

Fig.46 은 시료 B 에 대하여 변태온도에 미치는 응력의 영향

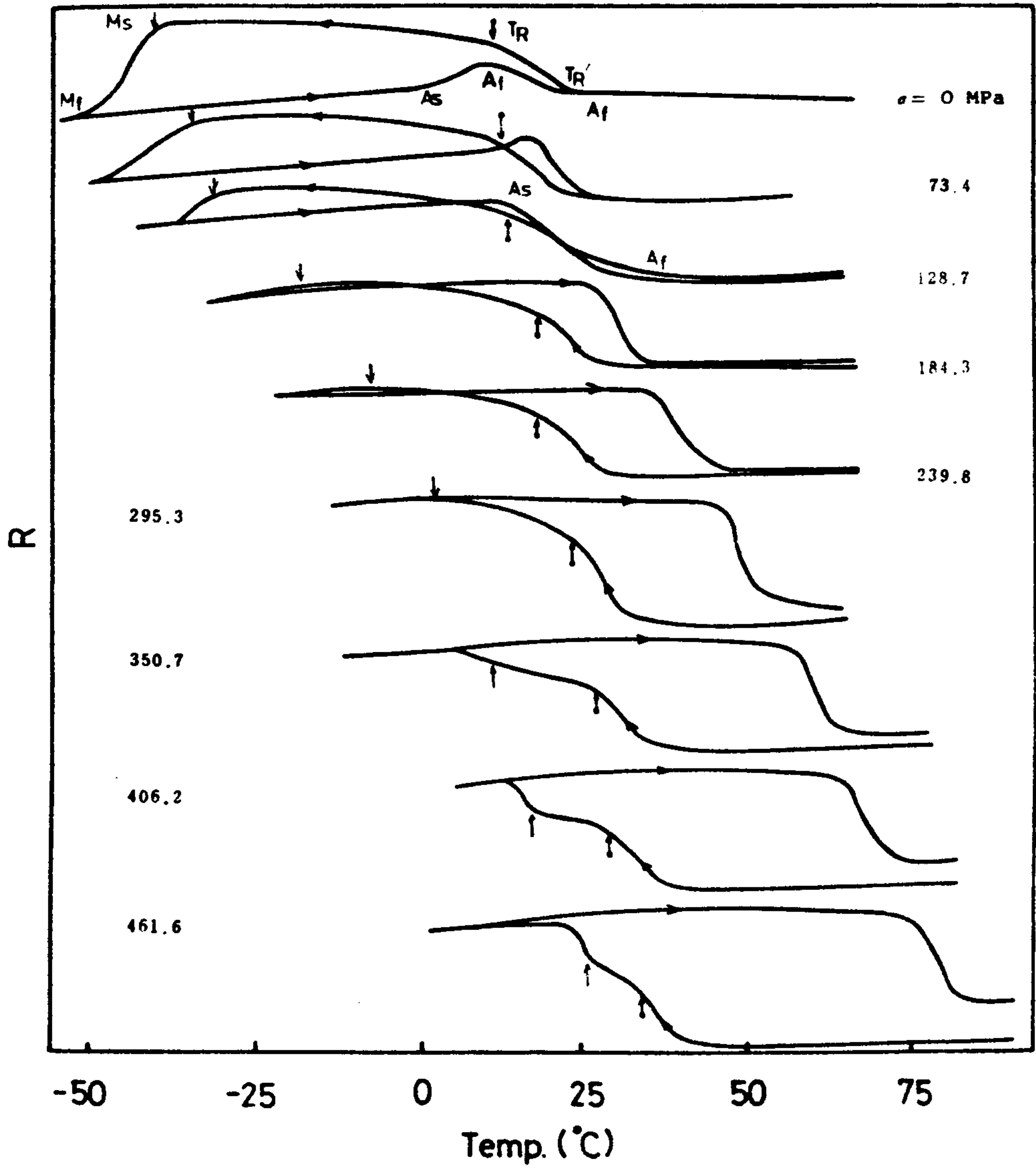


Fig. 44. The effect of stress on electrical-resistance curves for specimen B

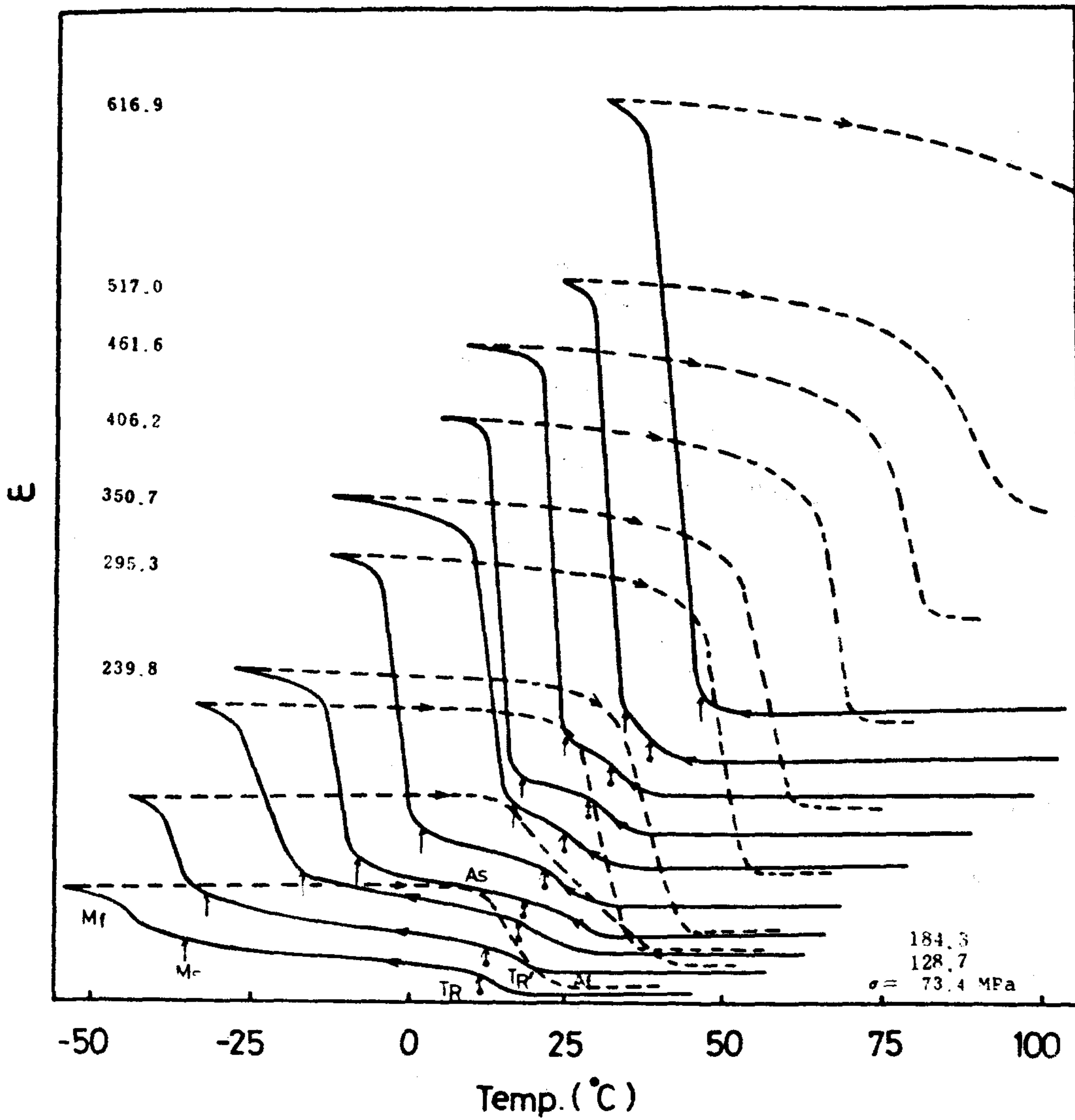


Fig. 45. The effect of stress on strain curves for specimen B

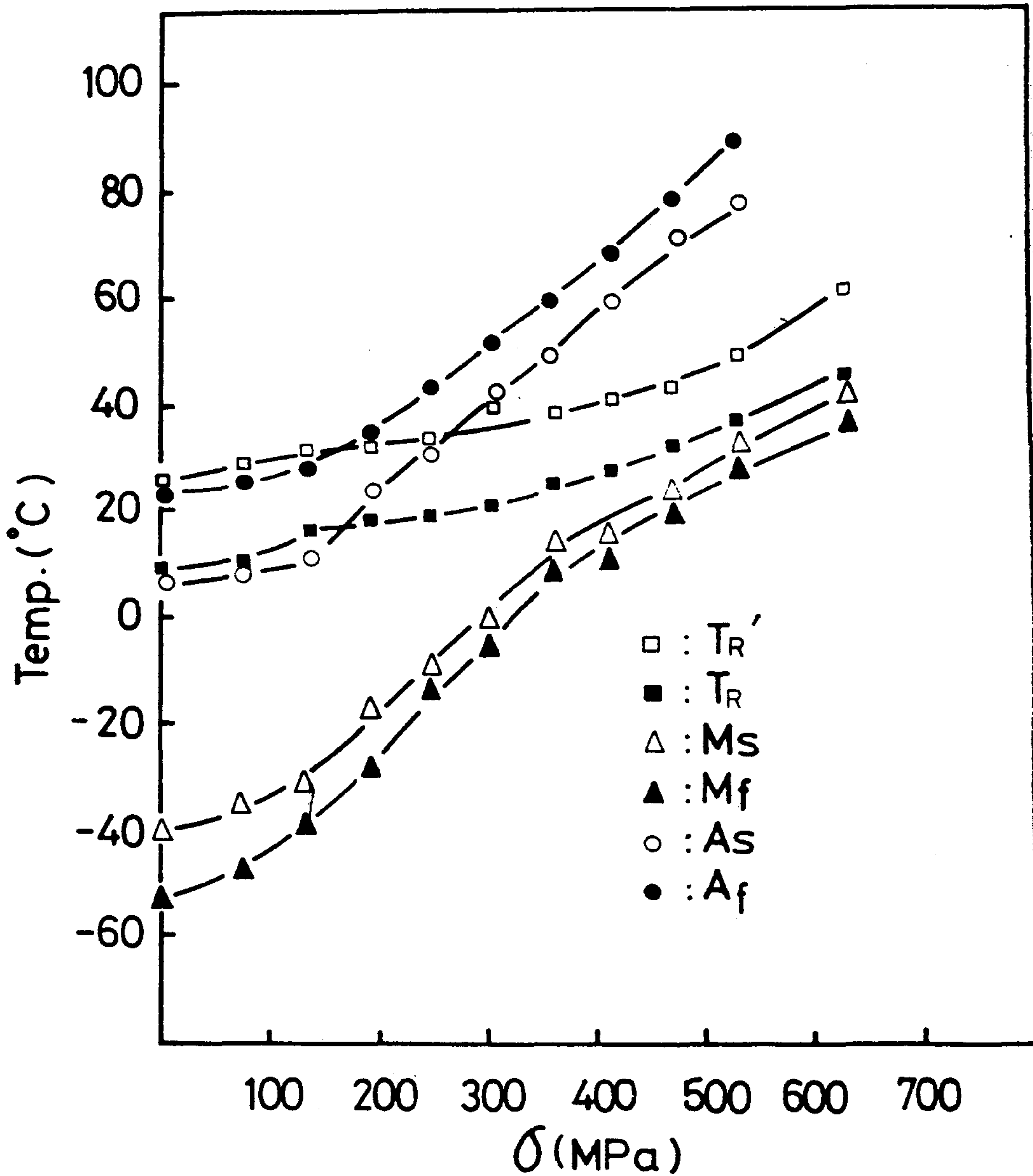


Fig. 46. The effect of stress on transformation temperatures for specimen B

을 보여주고 있다. 시료 A와 비슷한 경향으로 T_R , T_R 은 응력의 영향이 미미한데에 반하여 M_s , A_s 는 크게 증가하고 있다.

Fig.47 은 시료 B에 대한 martensite 변태구간 ($\Delta T = M_s - M_f$)에 미치는 응력의 영향을 보여주고 있다. $\sigma = 0 \sim 73.4$ MPa 일때 ΔT 는 약 12°C 로 일정하다가 약 130 MPa 이상의 응력에서는 ΔT 가 약 5°C 정도로 낮은 값을 갖게 된다. 이는 Fig.43 의 시료 A에 비해서 매우 낮은 값으로 시료 B의 경우 martensite 변태에 석출물의 방해가 전위의 그것보다 작음을 시사하고 있다.

Fig.48 는 시료 B에 대한 strain들에 미치는 응력의 영향을 보여주고 있다. 약 184 MPa의 응력까지는 ϵ_{ic} 값이 증가하다가 그 이상의 응력에서는 martensite 변태가 촉진되어 중간상 variants 들의 이동이 끝나기 전에 martensite variants 들의 생성 및 이동에 의한 strain이 압도적으로 일어나기 때문이다. 즉 ϵ_M 이 초기 응력에서부터 급증하고 있다.

한편 시료 A에서는 ϵ_{ic} 가 219.9 MPa의 응력에서 각각 급격히 증가, 감소하였는데 시료 B에서는 ϵ_M 은 초기 응력부터 그리고 ϵ_{ic} 는 184 MPa의 응력에서 각각 급격히 증가 감소하였다. 이렇게 시료 A가 더 높은 응력상태에서 ϵ_M 과 ϵ_{ic} 가 급변하는 것은 그만큼 시료 A의 중간상이 시료 2의 그것보다 안정하다는 것을 의미한다.

ϵ_p 는 240 MPa까지의 응력에서는 거의 낮은 값으로 일정하다가 그 이상의 응력에서 급증하여 약 3.5%의 큰 값을 보이고

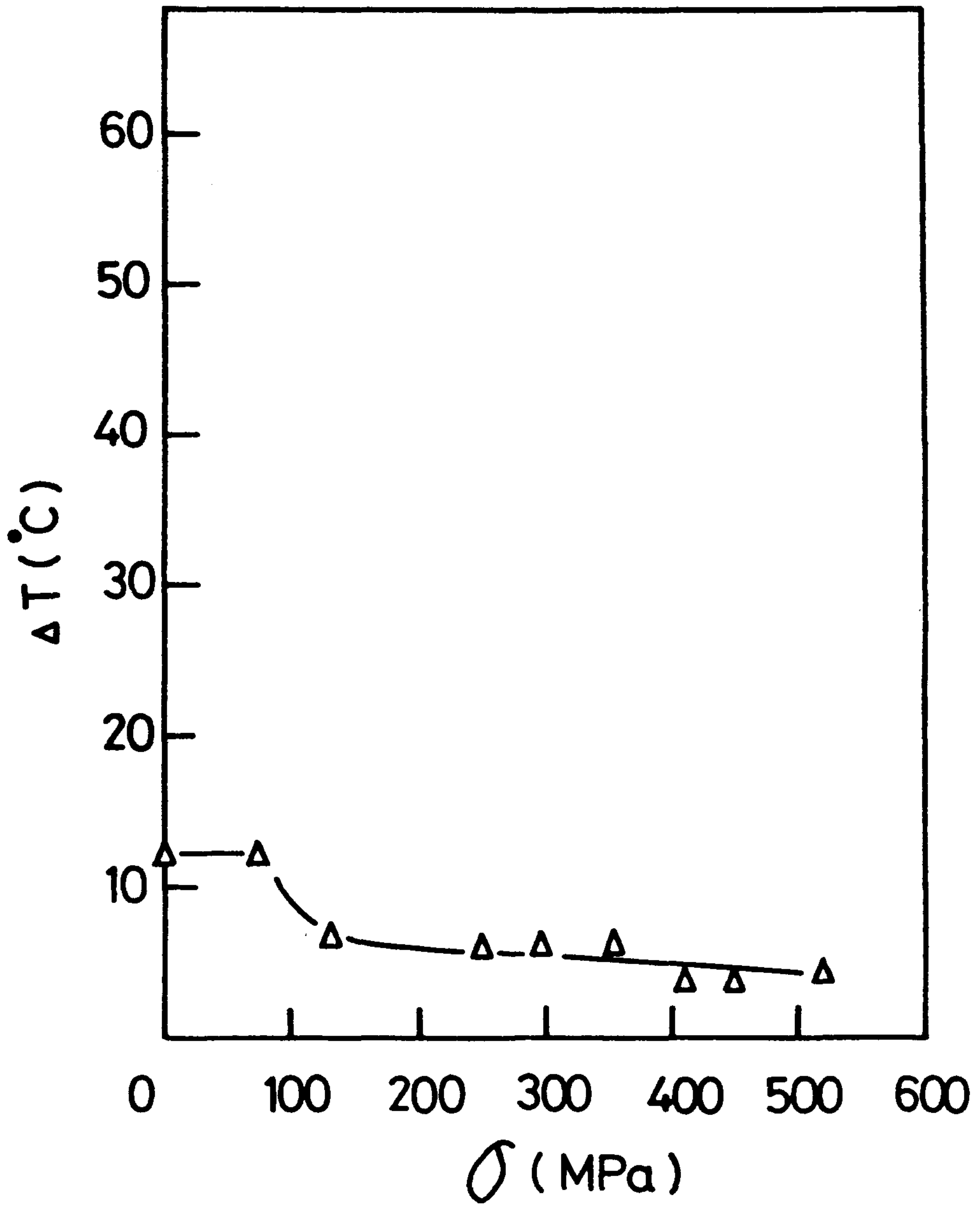


Fig. 47. The effect of stress on $\Delta T(M_s \sim M_f)$ for specimen B

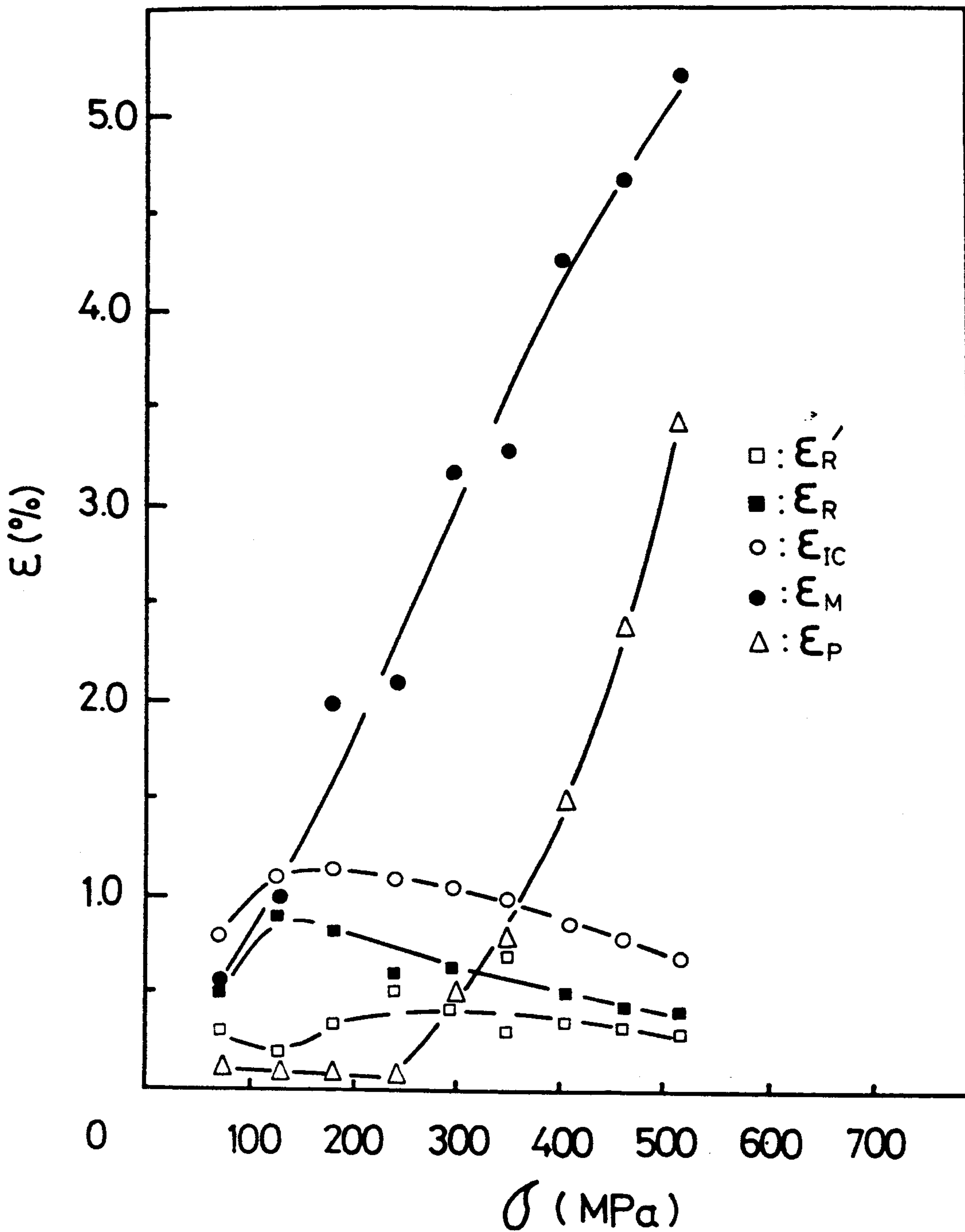


Fig. 48. The effect of stress on strains for specimen B

있다.

한편 시료 A에서는 응력증가에 따라 ϵ_p 값이 거의 일정하게 낮은 값을 보였는데 반하여 시료B에서는 이렇게 큰 잔류소성 변형이 발생하는 것은 시료A 즉 strain hardening 시킨 쪽이 시료B 석출경화 보다 전위에 의한 slip 변형을 방지하는데 효과적이기 때문으로 생각된다.

제 5 장 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온용 형상기억합금의 개발

- 1) Ti 함량을 증가시켜 $\text{Ni}_{48.5}\text{Ti}$ 조성에서 $A_f = 102\text{ }^\circ\text{C}$ 인 합금을 개발하였다.
- 2) NiTi 등원자 조성에서 Ni의 일부를 B로 치환하여 $B = 3.5\text{ at } \%$ 에서 $A_f = 92\text{ }^\circ\text{C}$ 인 합금을 개발하였다.
- 3) 동일 조성의 경우 구속시효처리를 행함으로써 변태온도는 $A_f = 110\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 얻을 수 있었다.

2. Ti-rich Ni-Ti 합금에서의 가역형상기억 효과의 새로운 발견

지금까지 Ni-Ti 합금에서 가역형상기억특성은 Ni-rich 조성에서만 나타나는 것으로 알려져 왔다.

본 연구에서는 Ni_{49}Ti 조성인 Ti-rich 합금에서 가역형상기억특성이 나타남을 새롭게 발견하였다.

3. 복합피로에의 기억특성 열화도 규명

형상기억 합금이 실용될때는 actuator와 같이 하중, strain, 온도가 반복적으로 특성변화를 확인하였다.

- 1) Cycle 수가 증가할수록 M_s 와 A_f 는 감소하나 M'_s 는 일정하였다.
- 2) Hysteresis 는 $B_2 \rightleftharpoons$ 중간상태 \rightleftharpoons martensite 의 경우가 $B_2 \rightleftharpoons$ 중간상만의 경우보다 크게 나타났다.
- 3) Hysteresis 는 최종 열처리온도가 높을수록 변형량이 클수록 크게 나타났다.

4. 외부응력에 의한 변태특성 변화

- 1) 외부응력이 증가할수록 M_s , A_f 온도는 상승하였으나 T_R , T'_R 는 일정하였다.
- 2) 응력이 어느 임계치에 달하면 T_R , T'_R 는 나타나지 않고 $B_2 \rightleftharpoons$ martensite 로 변태하였다.
- 3) 가공경화된 시료가 석출경화된 시료보다 중간상 안정응력 범위가 컸다.

참 고 문 헌

- 1) H.C. Ling and R. Kaplow; Met. Trans. vol. 11A(1980), 77.
- 2) C.M. Hwang and C.M. Wayman; J. de Physique (ICOMAT-82), C4-231.
- 3) C.M. Hwang and C.M. Wayman; Acta Metall. vol. 32 (1984).
- 4) S. Miyazaki and K. Otsuka; Met. Trans. vol 17A (1986), 53.
- 5) R.J. Wasilweski, S.R. Bulter; Met. Trans., vol. 2. (1971), 229.
- 6) KAIST Report N224(9)-2781
- 7) K.H. Eckelmeyer; Scripta Met, vol. 10 (1976), 667.
- 8) T. Honma and M. Matsumoto; Tohoku university Report No. 746, (1981).
- 9) T. Honma; Private communication.
- 10) M. Nishida and T. Honma; Scripta Met, vol. 18(1984), 1293.
- 11) T. Honma, Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT)-1986, p. 709.
- 12) S. Miyazaki and K. Otsuka; Acta Met, vol. 34 (1986), 2045.
- 13) S. Miyazaki and K. Otsuka; Met. Trans., vol. 17A(1986), 115.
- 14) A. Ohgawa; Private communication.
- 15) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimiza; Phys. Status Solid:
16) vol. 5(1971), 457.
- 16) S. Miyazaki and K. Otsuka; J. de Physique (ICOMAT 82), CU-255.