

# Ti-Ni계 형상기억합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향

박성범 · 강봉수\* · 김성진\*\* · 우흥식

동국대학교 안전공학과 · MEMC 코리아 · \*금오공과대학교 신소재시스템공학부

## 1. 서 론

다단계변태(multi-step transformation : MST)는 TiNi형상기억합금의 마르텐사이트 변태의 특별한 경우이다. 등원자 NiTi합금에 대한 마르텐사이트변태는 B2 → B19'으로 직접 변태한다. 그러나 열처리 혹은 열기계적처리를 하였을 때에는 중간상인 R상이 존재하여 B2 → R → B19'로 변태한다[1]. TiNi합금의 R상이나 B19'상이 잠재적으로 마르텐사이트이므로 위의 1단계 및 2단계변태는 이해할 수 있다. 그러나, 시효처리 된 Ni이 풍부한(Ni>50.4 at.%) TiNi 형상기억합금에서 3단계 변태가 일어난다고 문헌에서 보고되고 있으며[2,3], 아직까지는 어떠한 조건이 이러한 현상을 불러 일으키는지 명확하게 밝혀지고 있지는 않다. 한편, 또 다른 마르텐사이트의 형성에 의해 이러한 거동이 발생한다고 설명하는 시도도 있었다[4,5]. 그러나 이러한 설명은 X-회절 시험 결과 근거가 없음이 밝혀지기도 하였다[6]. Stroz등[7]은 다단계변태거동을 거시적 재료거동과 미세조직과의 상관관계를 연구하였으며 이러한 거동은 특정 전위의 출현과 전위밀도에 의한 영향이라고 발표하였다. 그들은 작은 입계각은 마르텐사이트의 형성을 방해함으로 더 낮은 온도에서 두 번째피크가 발생한다고 제안하였다. Morawiec[8]등은 다단계변태 거동은 전위에 의해 형성된 국부응력장의 출현에 의한 것이라고 주장하였다. Favier[9]등은 MST거동은 석출물의 출현과 이로 인한 응력장의 형성과 관련이 있다고 하였다. Khalil-Allafi[10]등은 2단계 및 다단계변태거동은 R상과 B19'사이의 핵생성 장벽의 차이와 두 입자간의 Ni 농도의 차이에 기인한다고 제안하였다. 그러나 다단계변태거동에 관한 만족할 만한 해석은 정상적인 1단계변태와 다단계변태사이에 미세조직의 변화에 대한 관찰이 합리적으로 이루어져야 한다. 최근에 Bataillard[11]등은 TEM을 이용하여 이에 대한 해석을 시작하였으며 이들은 전반적인 변태과정에 대한 미세조직의 변화를 TEM으로 관찰할 수 있었다. 그들은 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>석출물 주변에서 R 및 B19'가 동시에 생성이 되어 모재쪽으로 성장해감을 관찰하였으며 R상과 B19'의 성장속도는 다르다고 보고하였다. R상의 성장은 천천히 이루어지나 B19'는 순간적으로 폭발하듯이 급격히 특정한 크기로 성장하며 또한 모재의 나머지부분으로 성장하기 위해서는 과냉을 필요로 한다고 하였다. 따라서 MST의 역학은 아직까지도 확실히 밝혀지고 있지 않은 실정이다.

한편, 작은 열이력은 좋은 응답성과 가역성을 갖기 때문에 R상으로의 변태는 actuator나 sensor의 실용화에 매우 중요하다.

본 연구는 낮은 온도에서 시효처리한 실시한 Ti-50.4at.%Ni에 대한 시효처리의 영향을 실험적으로 제시하는데 있다. 기 발표된 연구는 다단계 마르텐사이트 변태를 다루나, 본 연구는 처음으로 다단계 R상 변태를 제시한 것이다. 이러한 연구는 실제적으로도 중요하며 이때의 시효온도는 재래의 시효온도보다 100~200°C 낮은 350°C~550°C로 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시험재 및 시효처리조건

본 실험에 사용된 재료는 미국의 Specialty Metals사로부터 구입한 Ti-50.4at.% Ni 합금을 1000°C에서 2시간동안 불활성 가스분위기 아래에서 용체화 처리를 하였다. 그 후 변태온도를 측정하기 위한 시차열분석기(differential scanning calorimeter; DSC)의 시편을 제작하기 위해서 용체화 처리된 재료를 냉각유를 투여하면서 극저속으로 절단하여 약 25mg 정도의 크기로 준비하였다. 또한 절단 후에는 절단시에 발생할 수 있는 시편 표면의 손상된 층을 제거하기 위하여 시편표면을 연마하여 약 20mg의 최종 시편으로 가공하였다. 그 후, 이 시편들에 대한 변태온도에 미치는 시효처리의 영향을 비교, 연구하기 위하여 시효온도를 각각 350°C 및 550°C 상태에서 시효시간을 15분부터 10시간까지 다양하게 유지한 후, 상온상태의 물속에 급냉을 하였다. 그 후 시편표면의 산화막을 제거하기 위해서  $3\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 1\text{HF}$ 의 용액에서 시편에 대한 산세척을 실시하였다.

### 2.2 변태온도의 측정

변태온도의 측정방법에는 일반적으로 시차열분석(DSC)이나 전기저항측정법 등이 있으나 본 실험에서는 DSC방법을 이용하였다. DSC측정으로는 Perkin-Elmer사의 Pyris 1기를 사용하였으며 가열 및 냉각속도는 10°C/min.으로 유지하였으며, 이때의 가열 및 냉각절차는 아래와 같다.

- 1) 실온에서 100°C로 가열
- 2) 100°C에서 3분간 유지
- 3) 100°C에서 -100°C로 냉각
- 4) -100°C에서 3분간 유지
- 5) -100°C에서 100°C로 가열
- 6) 100°C에서 상온으로 냉각

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 시효처리의 영향

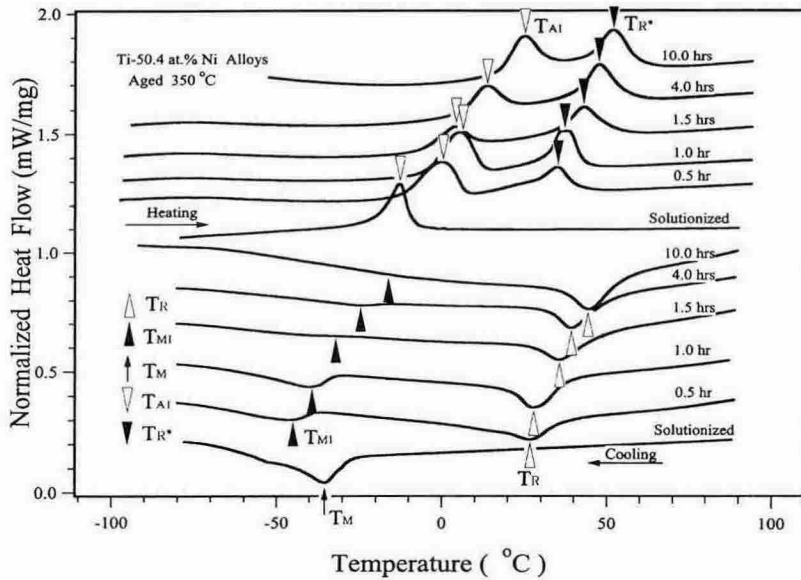


Fig.1 DSC Results of Ti-50.4at.% Ni Alloys in ageing for 350°C

Fig. 1에서 용체화처리된 Ti-50.4at.%Ni SMA의 냉각, 가열시에는 B2→B19', B19'→B2 로의 전형적인 1단계 변태가 일어나며, 이때의  $\Delta T(T_A - T_M)$ 은 25°C이다. 한편, 우 [12] 등의 Ti-50.1at.%Ni SMA의 결과와 비교하면  $T_M$ 은 -15°C 저하점을 보여주고 있다. 이는 Ni의 함유량이 증가할수록 마르텐사이트로의 변태온도가 저하된다고 하는 이론과 일치한다. Fig. 1에서 보듯이 시효온도가 350°C일 때의 DSC결과를 보면 시효시간에 상관없이 2단계 변태가 일어나며 우 [12] 등의 Ti-50.1at.%Ni에 비교하여 R상이 형성되는  $T_R$ 의 면적은 증가함을 알수 있으며, 이는 Ni의 농도가 증가함에 따라 시효에 따른  $Ti_3Ni_4$  석출물이 많이 발생하는데 기인한다고 예측할 수 있다. 한편 시효는 1.5시간 이상으로 하였을 때의 B19'로의 변태는 피크가 완만하게, 변태시작 및 끝의 온도의 범위는 넓게 분포하므로 이와 같은 열처리조건에서는 B2↔R19'상으로의 온도이력을 actuator 소재의 적용에 이용할 수 있으리라 생각된다. 한편,  $T_R$ 은 B2에서 R상,  $T_{M1}$ 은 R상에서 B19',  $T_M$ 은 B2에서 B19',  $T_{A1}$ 은 B19'에서 R상,  $T_{R^*}$ 은 R상에서 B2로의 변태로의 피크온도를 나타낸다.

Fig. 2는 시효온도를 550°C로 하였을 때의 DSC 결과이다. 그림에서 보듯이 냉각시에는 시효시간이 0.5hr, 1.0hr 일때는 3단계의 피크가 중첩되고, 10hr에서는 1개의 분리된 그리고 그 외 피크는 중첩된 양상이 나타나고 있다. 초기에 B2→R상의 변태피크온도인  $T_R$ 과 R→B19' 변태피크온도인  $T_{M1}$ 의 구간이 중첩되고 있으며 이의 중첩구간은 시효시간이 증가할 때 따라서 감소하고 있다. 이로 미루어보아서 시효온도 550°C 조건에서는  $Ti_3Ni_4$  석출물이 모재에 대한 점성력을 점차로 잃게 되어서 석출물이 기지에 대하여

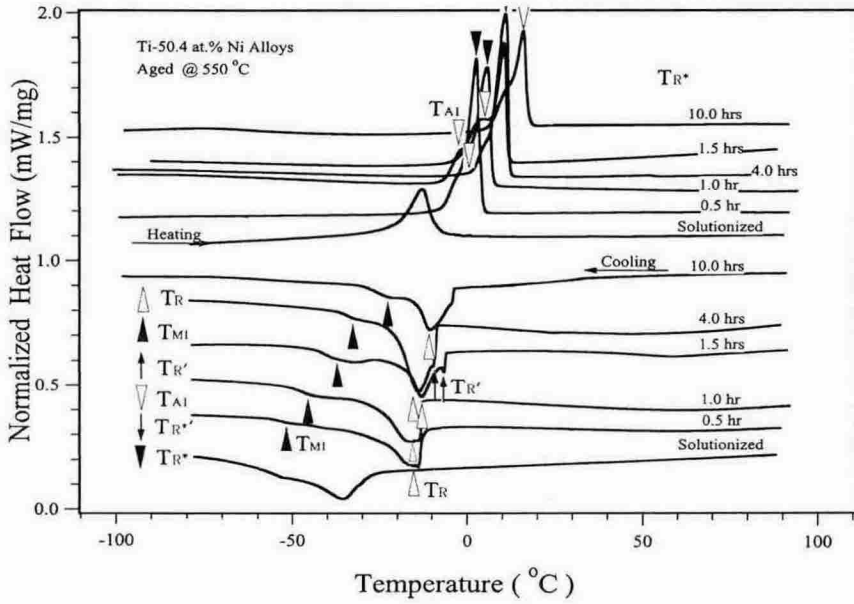


Fig.2 DSC Results of Ti-50.4at,% Ni Alloys in ageing for 550°C

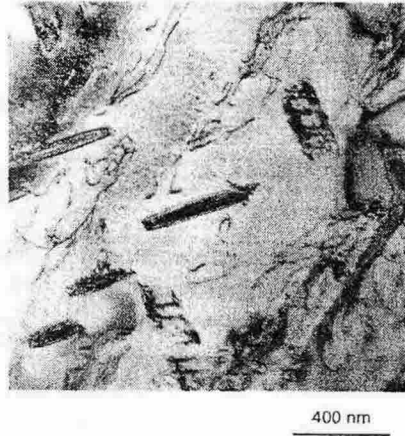


Fig. 3 Microstructure of aged(550°C, 1.5hr) Ti-50.4at.%Ni Alloy

응력장을 크게 형성치 않으므로 R상과 B19'의 변태가 중첩되어 발생한다고 생각할 수 있다.

Fig. 3은 550°C, 1.5hr 시편에 대한 TEM 미세조직을 나타내는 것으로서 석출물의 크

기가 300nm 이상이 됨을 볼 수 있으며 Treppmann[13] 등은 시효처리된 Ti-50.8at.%Ni에서  $Ti_3Ni_4$ 의 석출물의 크기가 300nm일 때 점성력을 잃어버린다 하였으므로 본 연구에서는 550°C에서의 시효처리 석출물이 모재에 대해 비점성을 갖는다 할 수 있다.

가열시에도 역시 B19'→R, R→B2인 두단계 변태가 일어나고 있음을 보여주고 있으나 이의 차이는 무시할 정도로 중첩되고 있으며 냉각, 가열시의 변태형상은 동일한 시효조건의 Ti-50.1at.%Ni [12]의 결과다. 비교하면 중첩되는 형상은 비슷하게 나타나나 중첩구간이 매우 밀접하게 나타나고 있다. 이로 미루어 Ni의 함량이 증가할수록 석출물의 발생과 성장이 쉽게 이루어짐을 알 수 있다.

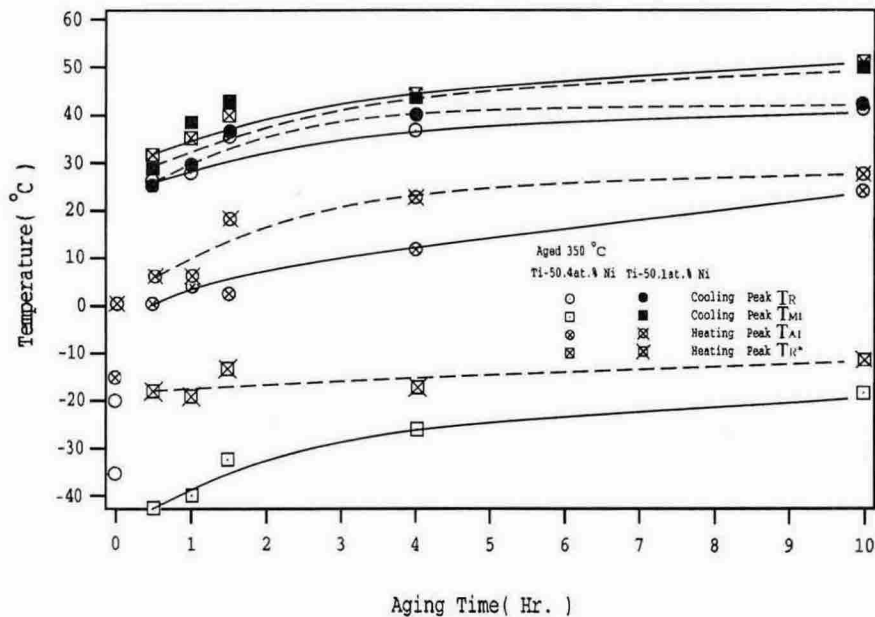


Fig. 4 Comparison of DSC cooling and heating peak temperatures on the various ageing times for aged 350°C between Ti-50.1at.%Ni Alloy and Ti-50.4at.%Ni Alloy

Fig. 4는 Fig.1을 시효시간에 대한 변태온도의 그림으로 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 용체화처리재는 Ni의 함유량에 관계없이  $\Delta T$ 는 약 15°C로 비슷하다.

Ti-50.4at.%Ni SMA는 냉각시에 B2→R→B19'의 변태가 일어나며 이는 시효처리시 석출물이 점성을 가지므로 석출물 주변의 거리내에 응력장을 형성하여 R상의 생성을

쉽게한다고 할수 있으며 시효시간이 4시간에 이르면에는 피크변태도  $T_{R,}$ ,  $T_{M1}$ 은 경미하게 증가하다가 그 후로는 일정한 값을 나타내고 있으나 이때의 온도이력,  $\Delta T_{RM1}(T_R - T_{M1}) = 65^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하고 있다. 가열시에의 변태는  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ 로 변태하며 온도이력  $\Delta T_{AR}^* = (T_R^* - T_{A1})$ 은 약  $30^\circ\text{C}$ 로 역시 일정하게 유지하고 있다.

다른 이는 우 [12] 등의 Ti-50.1at.%Ni SMA와 비교하면 시효온도 변화에 따른 변태 거동은 비슷한 거동을 하지만 냉각의 R상의 변태 및 B19'의 변태는  $10^\circ\text{C}$ 정도 낮게 나타나난 가열시에는 거의 온도 차이가 없음을 보여준다.

#### 4. 결 론

- 1) 시효처리는 Ti-50.4at.%Ni 합금의 변태거동에 큰 영향을 준다.
- 2)  $350^\circ\text{C}$  시효결과는 냉각시에는  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , 가열시에는  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ 의 2단계 변태를 하며 이때의 거동은 Ti-50.1at.%Ni합금과 비슷하였으나 변태온도가 각 과정마다 높았다.
- 3)  $550^\circ\text{C}$ 의 시효결과는 2단계 또는  $B2 \rightarrow B2+R \rightarrow B2+(R+M1) \rightarrow (B2+M2)+M1 \rightarrow M1+M2$ 의 3단계 변태를 하며, 이때의 거동은 Ti-50.1at.%Ni합금과 비슷하였으며 변태온도도 역시 각 과정마다 비슷하였다. 이는  $550^\circ\text{C}$  시효에 의한 석출물은 기지내에 비점성을 갖음으로서 Ni농도의 영향을 받지 않는다 하겠다.

#### 참고문헌

- 1) Kotsuka and C. Wayman, 'Shape Memory Materials', Cambridge University Press, pp.27~45, 1988.
- 2) J. S. Zhu, R. Gotthardt, Phys. Lett. A. 132, 1988.
- 3) D. Stroz, J. KWarciak, H. Morawiec, J. Mater.Sci. 23, 1988
- 4) H.S.Woo, H. Sehitoglu, A. Wagoner Johnson, R. Hamilton, H. J. Maier, Y. Chumlyakov, "Detwinning and Hysteresis in NiTi Alloys "Nato International Workshop Metz, pp.23-26, 2002.
- 5) H.S.Woo et al, " Hysteresis in Shape Memory Alloys", conference program EMMC7, 01.2003
- 6) H. Morawiec, D. Stroz, T. Goryczka, D. Chrobak, Scr. Mater. 35, 1996.
- 7) D. Stroz, Z. Bojarski, J. Ilczuk, Z. Lekston, H. Moravied, J. Mater. Sci. 26. 1991.