

Ni-Ti합금의 표면개질에 미치는 시효처리 온도의 영향

박제민[†] · 김완철

홍익대학교 과학기술대학 금속공학과

Effect of Aging Treatment Temperature on Surface Modifications in Ni-Ti alloy

J.M.Park[†], W.C.Kim

School of Materials Science and Engineering Hongik University, Jochiwon 339-800, Korea

Abstract Nickel titanium shape memory alloys (NiTi) have been investigated for applications in the biomedical industry. However, little is known about the influences of surface modifications on the properties of these alloys. The effect of electropolishing and heat treatments was found to exhibit significant surface roughness. Change of phase was B2, α -phase and B19' by heat treatments. In this study, effect of the electropolishing conditions on surface roughness is investigated in Ni-Ti alloys (Nitinol). Variation in phases with heat treatment temperature is investigated for a Ni-Ti alloy by X-ray diffraction and DSC. Characteristic of the microstructure have been observed by SEM. Surface roughness have been measured by AFM. The results clearly show that significant difference in surface property to heat treated at 500°C (R-phase). TiO₂ phases precipitated all of the specimens. It is not good effect of surface roughness because made to surface relief. The surface roughness appears to be important in the property of Ni-Ti alloys for biomedical applications.

(Received November 2, 2009; Revised November 12, 2009; Accepted November 16, 2009)

Key words: NiTi, electropolishing, surface roughness, biomedical

1. 서 론

Ni-Ti합금은 의료용 합금으로서 기존의 스테인레스강 및 Ti합금에 비해 초탄성효과와 형상기억특성을 가진 우수한 금속이다. 이러한 Ni-Ti합금은 변형율이 변해도 일정한 힘이 작용하며 이 힘은 변태온도에 의존하므로 합금조성과 열처리로 조절이 가능하다. 또한 생체재료로서 우리의 몸과의 적합성이 우수하다는 것이다. 변형에 저항하는 힘은 크고 혈관 벽 등을 밀어 주는 힘은 작아서 이상적이다. 또 다른 장점은 Ni-Ti합금에 레이저를 이용한 정밀가공기술이 접목됨에 따라 보다 다양한 형태의 의료기기 제작이 가능하게 되었다. 그러나 인체에 들어가는 재료인 만큼 그 표면개선처리가 중요하게 여겨지고 있다. 표면개선처리에 의한 재료의 가공 시 생기는 결함이나 불순물을 제거하고 잔류응력을 감소시키며, 높은 생체적합성과 피로특성 가진다. 또한 금속의 부식저항성을 높여 내식성을 증가시키는 중요한 역할을 한다.

따라서 Ni-Ti합금의 표면을 개선하여 더 우수한 의료용 금속 성질을 얻고자 전해연마를 실시하였다. 전해연마는 간단하게 전기도금의 역이라 할 수 있다. 즉 직류전원을 이용하여 전해액속에 -극과 +극의 공작물을 넣어 전류를 흘려보내면 공작물의 표면에서 금속의 이온을 용해시켜 표면의 연마를 행하는 방법 [1]이다. 본 연구에서는 열처리온도와 시효처리 시간을 변화시킨 각각의 시료를 전해연마 처리를 하여 표면개선에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고 그 특성을 조사해 보고자 한다.

2. 실험방법

50.6at%Ni-Ti합금봉을 판재형태로 제작하기 위해 1100°C에서 열간압연을 실시하여 두께 1.2 mm의 판재를 제작하였고, 이 판재를 15 mm × 15 mm × 1.2 mm로 정밀 커팅을 하여 시편을 만들었다. 이 시편들을 800°C에서 1시간 용체화처리를 한 후

[†]E-mail : sspjm21@nate.com

300°C와 500°C에서 각각 1시간과 24시간 시효처리를 하였다. 이렇게 만들어진 총 5가지의 시편을 sand paper를 이용하여 두께가 1.0 mm까지 연마를 하여 산화막 제거 및 표면을 깨끗하게 처리 하였고, 전해 연마가 원활하게 진행되게 하기 위해 시편 표면에 화학처리를 실시한 후, 모든 시편에 동일한 조건의 전해연마를 실시하였다.

열처리로 인한 상변화를 DSC(Differential Scanning Calorimetry: 시차열분석장치) 및 XRD(X-ray Diffraction)를 이용하여 알아보았고, 세밀한 표면 관찰을 위해 OM(Optical Microscope)과 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 표면의 상태를 확인하였다. 마지막으로 AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 표면거칠기를 측정하고 비교하여 어떤 열처리 온도에서 표면개질이 잘 되는지를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 온도에 따른 DSC에서 열분석 한 결과를 나타낸 것이다. (a)는 800°C-1h 용체화 처리 후에 측정된 것으로 상변화가 냉각 중 austenite(B2)에서 martensite(B19')로 변태하고 가열 중에는 역변태(B19' → B2)가 일어났다. 전해연마를 실시하는 상온(15~20°C)에서 austenite(B2)상으로 존재 하는 것을 DSC로 알 수 있다. (b)는 300°C에서 1h와 24h 시효처리를 한 시편을 DSC측정으로 1h-시효 처리에서는 R-phase이 존재하는 것을 볼 수 없으나 24h-시효처리 시 상온에서 R-phase의 존재가 나타났다, martensite상은 -70°C 이하의 온도에서 존재 하는 것을 알 수 있다[2]. (c)는 500°C에서 1h와 24h 시효처리를 한 DSC측정으로 냉각 중에 확연하게 R-phase과 B19'상이 나타나고 가열 중에는 R-phase이 나타나지 않았다. 전해연마를 실시하는 상온

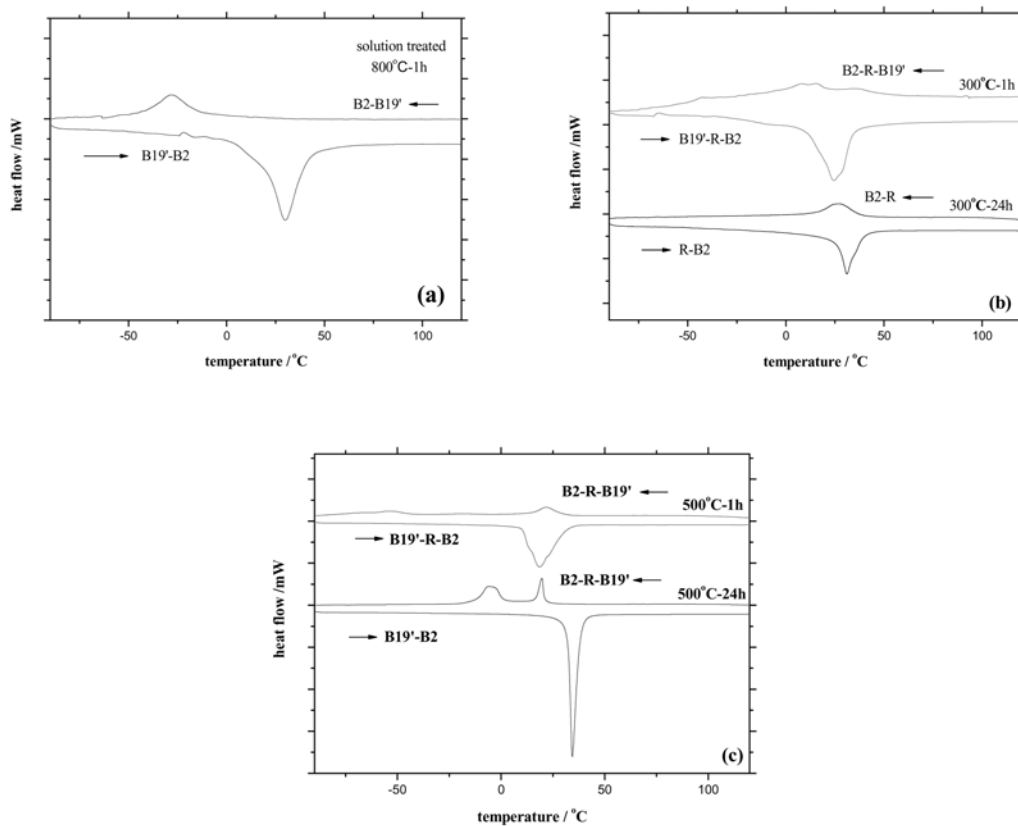


Fig. 1. DSC peaks of heat treated and aged alloys.

에서 martensite(B19)가 나타나므로 후에 전해연마를 실시할때 참고 하였다[3, 4].

Fig. 2와 3은 각 온도에 따른 XRD 측정을 나타낸 그림이다. Fig. 2는 각각의 시편을 그래프에 하

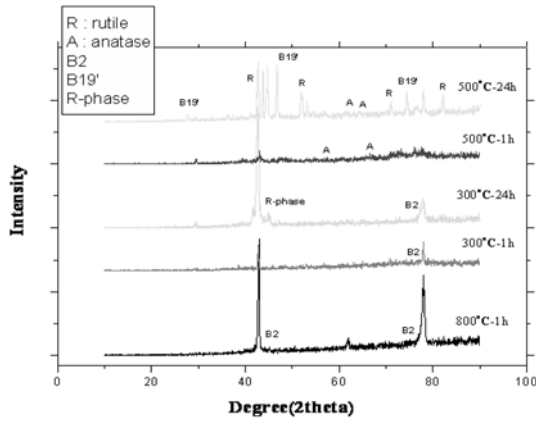


Fig. 2. XRD peaks of heat treated and aged alloy.

나로 모아놓은 그림으로 800°C-1 h 용체화 처리 시에는 B2인 austenite peak이 나타나는 것을 확인할 수 있고, 300°C-24 h 시효처리에서는 R-phase의 peak가 크게 나타났으며, 500°C-24 h 시효처리에서는 martensite peak이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. R-phase과 martensite(B19)이 비슷한 2θ에서 존재하는 것을 Fig. 2에서 알 수 있다.

Fig. 3은 B2와 R-phase 그리고 B19' 각 상의 존재를 자세하게 나타낸 그래프이다. 800°C-1 h에서는 B2인 austenite peak의 intensity가 크게 존재하는 것을 볼 수 있고, 300°C-24 h에서는 R-phase의 intensity가 크게 존재하였으며, 500°C-24 h에서는 R-phase과 B19'상의 peak이 같이 공존하여 비슷한 2θ에서 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 R-phase와 B19'상이 열처리의 온도에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있고, Ni-rich 인 nitinol합금의 특성인 R-phase를 잘 나타낸 것이라 할 수 있다[5].

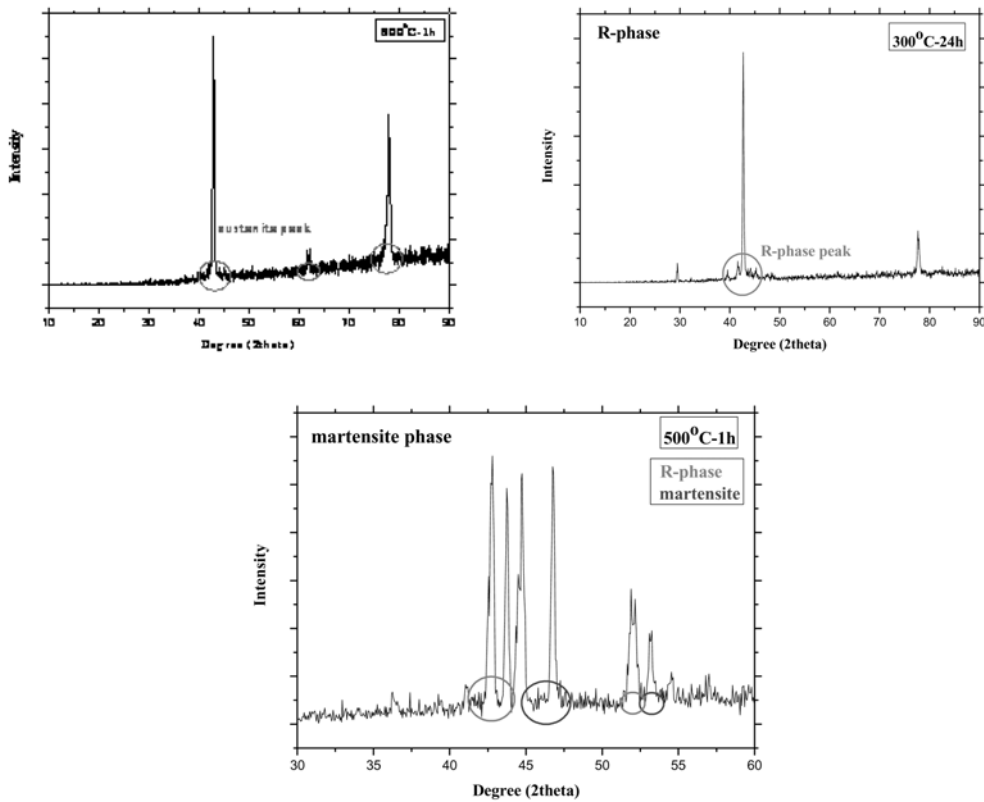


Fig. 3. XRD peaks of B2(austenite), R-phase, B19'(martensite) phases.

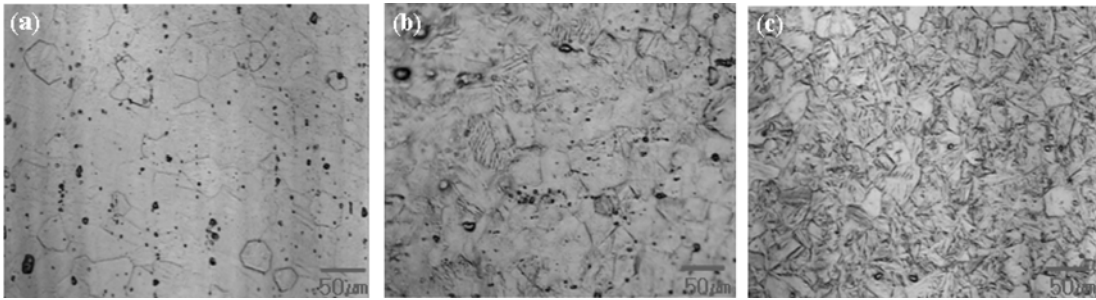


Fig. 4. (a) Images of the B2 (austenite) (b) R-phase (c) B19' (martensite) phases.

Fig. 4는 B2와 R-phase, B19' 각 상의 표면을 나타낸 OM사진이다[6]. (a)는 B2를 나타낸 사진으로 사진 전체적으로 결정립계가 뚜렷하게 나타나 있는 것을 확인 할 수 있다. (b)는 조직사진에 밥풀모양의 R-phase이 층상구조를 형성하여 곳곳에 나타나 있는 것을 확인 할 수 있고, (c)는 (b)와 다르게 전체적으로 층상구조가 뚜렷하게 나타나며 선명하게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 5는 세 가지 상의 표면을 자세하게 관찰 할 수 있는 SEM을 이용하여 나타낸 사진이다[6]. (a)와 (b)는 800°C-1h의 용체화처리를 한 후 전해연마를 실시하여 나타낸 사진으로 austenite상으로 존재하여 그 표면이 깨끗한 것을 알 수 있으나 부분적으로 많은 석출물과 불순물이 존재하여 사진 곳곳에 흰색의 덩어리가 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 그 돌출된 부분을 제외하면 전체적으로 깨끗한 표면을 가진 것으로 관찰되었다. (c)와 (d)는 300°C-1h 시효처리 후 전해연마 한 시편으로 (c)의 사진은 전체적으로 표면이 매끈하게 보이나 산화막으로 보이는 어두운 부분이 관찰되어 표면 개선이 잘 이루어 지지 않은 모습이고 (d)의 그림은 사진 전체적으로 표면에 미세기공으로 보이는 미세구멍이 관찰되어 표면이 깨끗하지 않고 석출물과 불순물로 인하여 표면개선이 잘 이루어 지지 않았다. 석출물의 조성은 TiO_2 로 Ti는 O와 반응성이 좋아 산화막이 빨리 생성되어 전해연마를 실시해도 표면에 어느 정도의 석출물은 나타나는 것으로 확인 되었다. (e)와 (f)는 300°C-24h 시효처리 후 전해연마를 실시한 사진으로 전체적으로 가장 좋은 표면 상태를 보이며, 표면이 매끈하고 깨끗하며 소량의 석출물이 존재하며

그 양은 austenite상의 양에 비해 상당히 적은 것으로 나타났다. 이 시편의 상은 R-phase으로 전해연마로 인한 표면 개선은 R-phase이나 austenite일 때 좋은 표면상태를 보이는 것을 확인 할 수 있다. (g)와 (h)는 500°C-1h 시효처리 후 전해연마를 한 시편으로 표면상태가 돌출부분이 많이 존재하며, 층상구조로 인한 조개껍질무늬가 나타나며, 거친 상태를 확인 할 수 있다. 칼날 모양의 anatase phase이 존재하여 돌출부가 시편 전체에 넓게 존재하는 것으로 확인되었다. (i)와 (j)는 500°C-24h 시효처리 후 전해연마를 한 시편으로 매끈한 표면을 가진 것으로 판단되나 martensite상으로 인한 시편 전체가 층상구조를 형성하고 있어 결정립계 내에 방향이 다른 층상구조가 나타나는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 6은 각 온도와 시효시간에 따른 각 시편의 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 표면상태를 측정한 것이다[7, 8]. (a)는 800°C-1h 용체화 처리한 시편의 그림으로 평균 거칠기(Ra)가 8.527 nm이며 석출물과 불순물로 인하여 평균 표면거칠기가 많이 증가한 것으로 판단되며, 전체적인 표면상태는 양호한 것으로 생각된다. (b)는 300°C-1h 시효처리 한 시편으로 평균 거칠기(Ra)가 6.335 nm로 전체적인 표면상태는 매끈한 것을 확인 할 수 있고, 석출물의 존재가 크고, (a)시편 보다 다량으로 존재하는 것을 확인 할 수 있다. (c)는 300°C-24h 시효처리 한 시편으로 표면 상태가 가장 좋은 것을 확인 할 수 있고, 석출물이나 불순물의 존재도 거칠기에 많은 영향을 주지 않는 것을 확인 할 수 있다. 평균 거칠기(Ra)가 4.337 nm로 실험 한 시편 중 가장 좋은 표면 상태를 가진 것을 확인 할 수 있다. (d)는

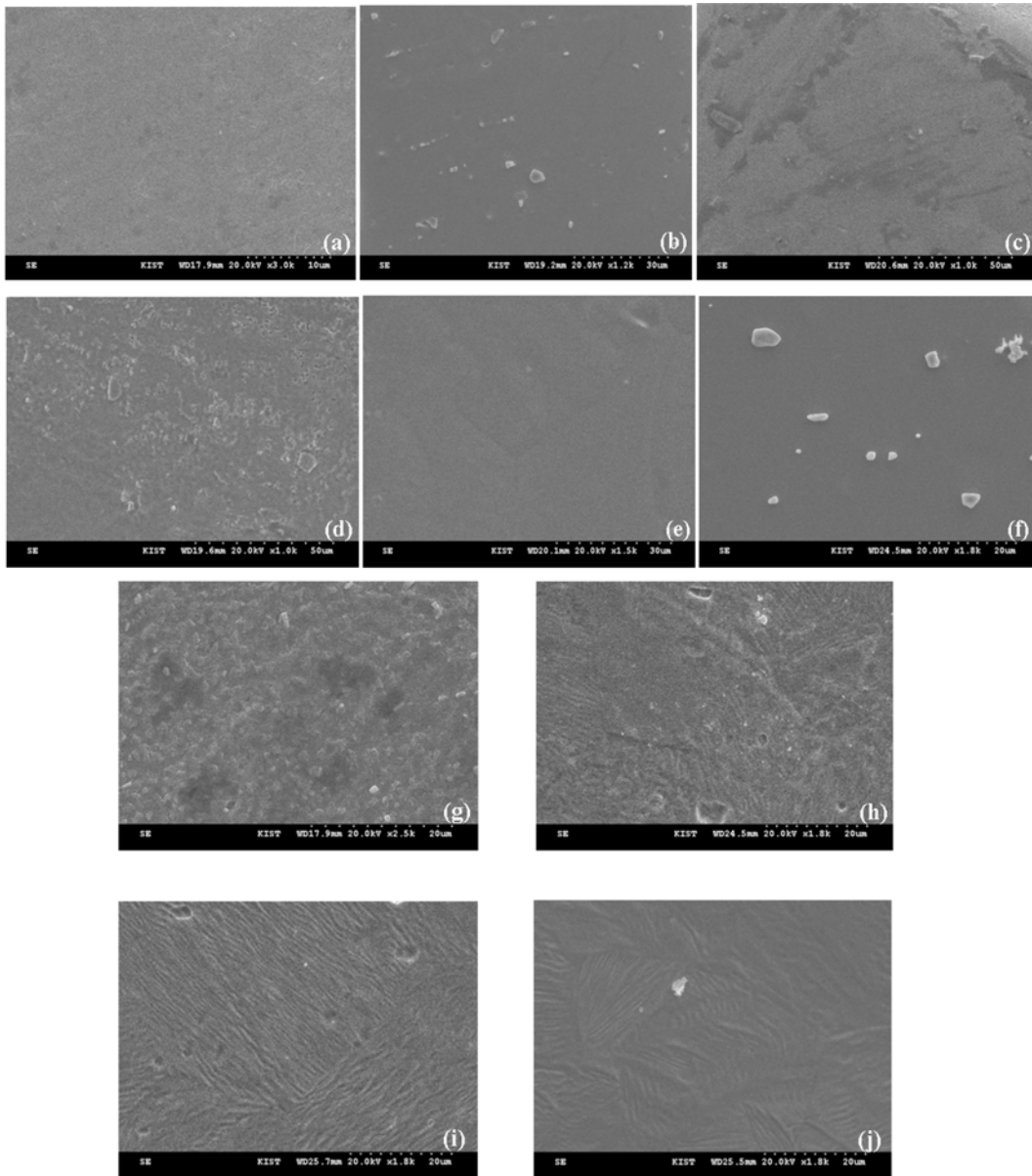


Fig. 5. SEM images of heat treated and aged alloy. (a) 800°C-1 h solution treatment[x3.0 k] (b) 800°C-1 h solution treatment[x1.2 k] (c) 300°C-1 h aging treatment[x1.0 k] (d) 300°C-1 h aging treatment[x1.0 k] (e) 300°C-24 h aged treatment[x1.5 k] (f) 300°C-24 h aged treatment[x1.3 k] (g) 500°C-1 h aged treatment[x2.5 k] (h) 500°C-1 h aged treatment[x1.5 k] (i) 500°C-24 h aged treatment[1.8 k] (j) 500°C-24 h aged treatment[x1.8 k].

500°C-1 h 시효처리 한 시편으로 평균거칠기(Ra)가 63.682 nm로 가장 거친것으로 측정이 되었으며, 그림을 보면 전체적으로 돌출부가 상당히 많이 존재하며, 끝이 날카로운 형태로 거칠기가 매우 안좋은 것을 확인 할 수 있다. (e)는 500°C-24 h 시효처리

한 시편으로 (d)와 마찬가지로 전체적인 표면 상태가 매우 거친것을 확인 할 수 있고, (d)시편 보다는 끝이 날카롭지 않으며 높이도 낮아 평균 거칠기(Ra)가 39.527 nm로 조금은 좋은 것을 확인 할 수 있다. (d)와 (e) 시편은 상이 존재가 martensite상태 이므

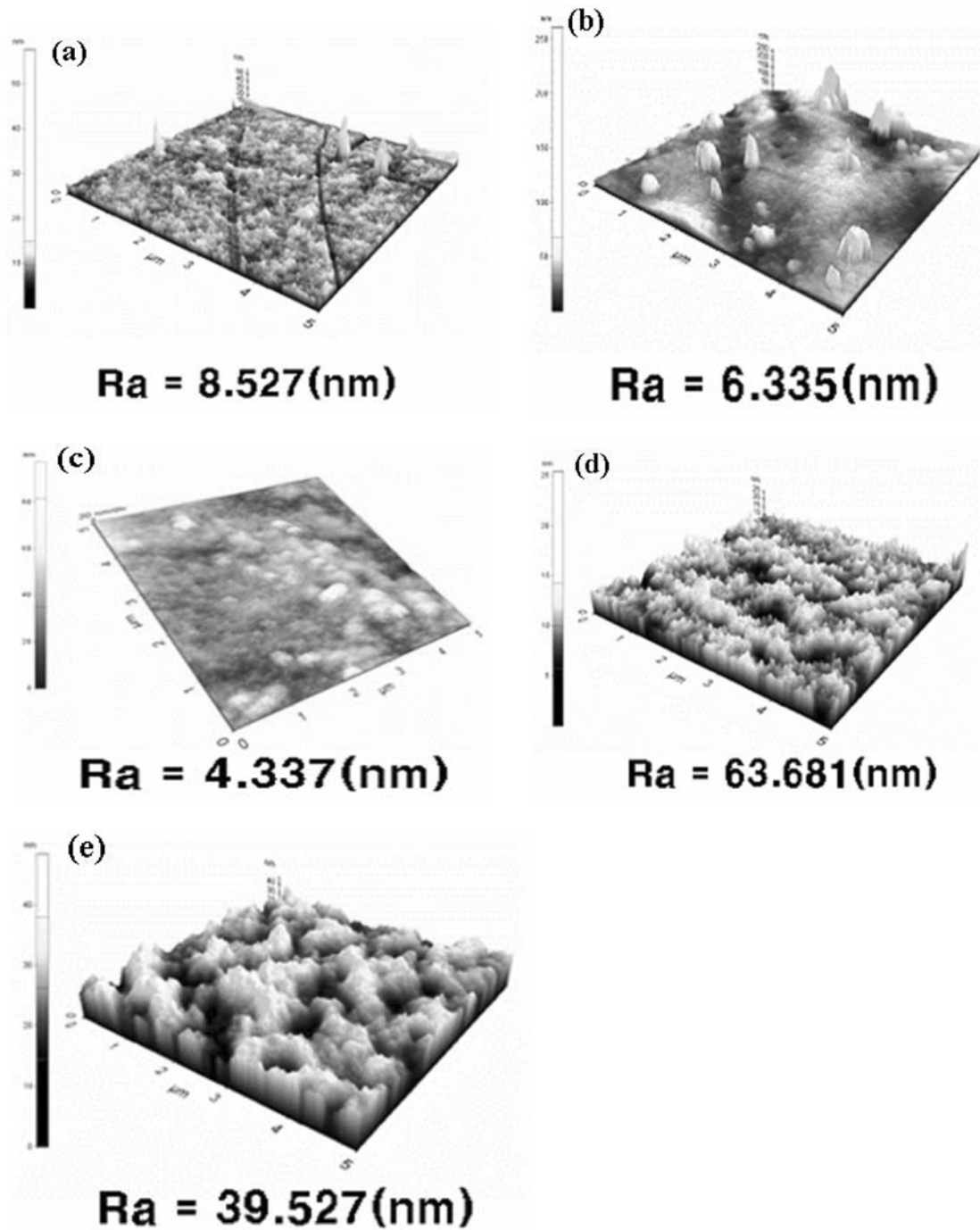


Fig. 6. AFM images of heat treated and aged alloy. (a) 800°C-1 h solution treatment (b) 300°C-1 h aged treatment (c) 300°C-24 h aged treatment (d) 500°C-1 h aged treatment (e) 500°C-24 h aged treatment.

로 층상구조로 인한 표면 기복이 심하게 형성된 것을 확인 할 수 있었고, 그로 인한 거칠기 측정이

다른 시편에 비해 높게 나왔다. 시편 전체적으로 나온 석출물은 TiO_2 로 이는 전해연마로 산화층이 제거

됨으로서 Ti와 전해액 속에 있는 O₂가 결합하여 시편 표면에 석출물의 형태로 나타나는 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 열처리온도와 시효시간의 변화로 동일한 시편에서 세 가지의 다른 상을 만들어 냈고, 각각의 상은 다른 표면 상태를 보이는 것으로 확인 되었다.

2. DSC와 XRD로 열처리 온도와 시효시간에 따른 상의 변화를 측정하여 800°C에서는 austenite가 존재하고, 300°C에서는 R-phase, 500°C에서는 martensite가 생성되며, R-phase은 Ni-rich에서만 나타나는 특성을 보인다.

3. 동일한 조건으로 전해연마를 실시하고 난 후 표면 관찰에서 austenite와 R-phase에서 비슷한 표면 상태를 관찰할 수 있었으며, 500°C-24h의 시효처리에서 나타난 R-phase은 가장 좋은 표면 상태를 가진 것으로 측정되었다.

4. 시편의 상이 martensite일 때는 표면 상태가 좋지 않았는데, martensite가 가지는 특유의 층상구조로 인한 표면 기복(surface relief)이 표면 상태에 영향을 주는 것으로 사료되며, 석출물(TiO₂)과 불순물의 존재는 표면개선에 안 좋은 영향을 주는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 2008년도 홍익대학교 교내 학술 연구조성비의 지원에 의하여 수행 되었습니다.

참고문헌

1. K. Fushimi, M. Stratmann and A. W. Hassel : *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 1290.
2. G. Fan, W. Chan, S. Yang, J. Zhu, X. Ren, and K. Otsuka : *Acta Materialia*, **52** (2004) 4351.
3. Y. Zhou, G. Fan, J. Zhang, X. Ding, X. Ren, J. Sun, and K. Otsuka : *Materials Science and Engineering A*, **438-440** (2006) 602.
4. J. Khalil Allafi, X. Ren, and G. Eggeler : *Acta Materialia*, **50** (2002) 793.
5. T. Nishiura, K. Hayashi, and M. Nishida : *Materials Science and Engineering A*, **481-482** (2008) 446.
6. M. Pohl, C. Hebing, and J. Frenzel : *Materials Science and Engineering A*, **378** (2004) 191.
7. S. Trigwell, R. D. Hayden, K. F. Nelson and G. Selvaduray : *Surf. Interface Anal.*, **26** (1998) 483.
8. C. L. Chu, C. Guo, X. B. Sheng, Y. S. Dong, P. H. Lin, K. W. K. Yeng, Paul K. Chu : *Acta Biomaterialia*, **5** (2009) 2238.