

Ti-50.1at.% Ni 합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향

박성범 · 류부형 · 우홍식

동국대학교 안전공학과

I. 서 론

형상기억합금(shape memory alloy; SMA)은 소성가공을 통하여 원하는 형태로 변형시킨 이후에도(현재로서는 최대 10%미만의 변형) 일정조건의 열을 가하면 원래의 형상으로 복원되는 합금을 말한다. 형상기억효과는 고상(solid state)에서의 금속조직이 오스테나이트(austenite: 이하 A 또는 B2상)로부터 마르텐사이트(martensite: 이하 M 또는 B19'상)로, 다시 역으로 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태에 기인되는 것으로 밝혀지고 있으며^{1,2)} 이러한 변태는 온도유기변태(temperature induced transformation)와 응력유기변태(stress induced transformation)로 분류할 수 있다.

현재까지 형상기억합금으로서는 Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Cu-Zn, Cu-Al-Ni 합금 등이 발견되고 있으며, 그 중에서도 Ni-Ti합금이 가공성, 열 안정성, 부식 저항이 뛰어나며 높은 형상기억 특성을 갖는다고 알려지고 있다. 한편 상업용의 Ni-Ti합금의 성분은 49~51at.%내외의 Ni을 함유하고 있다.

형상기억합금의 응용분야는 커플링(coupling), 조임부(fastener)와 같은 기계부품이나 온도제어장치 그리고 치아 교정틀 등을 비롯한 생체의학재료로도 사용되고 있다. 특히 안전공학측면에서는 화재감지와 동시에 소화수를 분출하는 화재감지기, 안전도어의 자동개폐 등 온도의 변화와 관련된 안전 장치의 개발에 이용될 수 있다.

한편, actuator재에 있어서 가장 중요한 것은 실제 사용환경에 적합하도록 열처리나 냉간 가공에 의한 SMA의 변태온도의 조절이 필요하고, 오스테나이트와 마르텐사이트 변태온도사이의 온도이력(temperature hysteresis)이 작을수록 경제성 및 실용성이 높으나 형상기억합금에 대한 온도 이력에 관한 연구는 많지 않은 현실이다^{3,4)}.

따라서 본 연구에서는 Ti-50.1at.%Ni 합금에 대하여 시효처리온도 및 시효시간의 변화가 온도유기변태거동에 미치는 영향을 연구하여 actuator의 제작에 필요한 적절한 열처리 조건과 이에 대한 배경 이론을 확립하고 또한 온도유기변태시의 엔탈피(enthalpy) 변화를 측정하여 응력유기변태거동을 예측하는데 있다.

2. 실험

2.1 시험재 및 시효처리조건

본 실험에 사용된 재료는 미국의 Special Metals사로부터 구입한 Ti-50.1at.% Ni 합금을 1273 K에서 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℃, 450℃ 및 550℃ 상태에서 시효시간을 15분부터 10시간까지 다양하게 유지한 후, 상온의 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℃/min.으로 유지하였으며, 이때의 가열 및 냉각절차는 아래와 같다.

- 1) 실온에서 100℃로 가열
- 2) 100℃에서 3분간 유지
- 3) 100℃에서 -100℃로 냉각
- 4) -100℃에서 3분간 유지
- 5) -100℃에서 100℃로 가열
- 6) 100℃에서 상온으로 냉각

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시효처리가 상 변태에 미치는 영향

Fig.2에서 단지 용체화 처리된 시편의 DSC결과는 solutionized로 표기된 것이며 이는 SMA의 전형적인 1단계 상변태로서 냉각시에는 A에서 M로, 가열시에는 M에서 A로 역변태가 일어난다. 이는 용체화 처리된 시편의 내부에는 석출물이 존재치 않기 때문인 것으로 밝혀지고 있다^{5,6)}.

Fig.1은 시효온도가 350℃일 때의 DSC결과이다. 이때의 상변태 거동은 시효시간과는 상관없이 2단계 변태가 일어나며 냉각시에는 $A \rightarrow R(3\text{방정구조}) \rightarrow M$, 가열시에는 역으로 $M \rightarrow R \rightarrow A$ 로 변태한다. Fig.1에서 P_{C1} , P_{C2} , P_{H1} , P_{H2} 는 단지 냉각, 가열시의 피크의 순서를 나타낸 것으로서 P_{C1} 은 $A \rightarrow R$, P_{C2} 는 $R \rightarrow M$, P_{H1} 은 $M \rightarrow R$, P_{H2} 는 $R \rightarrow A$ 로의 변태구간을 나타낸다. 시효시간의 증가에 따라서 P_{C1} 의 면적은 증가하나 P_{C2} 의 면적은 감소하고 있으며, P_{C1} , P_{C2} 및 P_{H1} , P_{H2} 의 전체면적은 시효시간에는 상관없이 일정하다. 여기서 이때의 면적은 상변태에 필요한 발열, 흡열잠열이며, 이의 크기는 엔

탈피 또는 엔트로피값으로 나타낼 수 있으며, 전체면적의 변화가 없음을 상변태에 필요한 엔트로피의 변화는 에너지 보존의 법칙에 따라서 시효시간과는 관련이 없음을 나타낸다. 또한, P_{C1} 피크 면적의 증가형태를 고려할 때, 시효시간이 1.5시간을 초과할 때부터의 석출물은 기지에 대해 상당한 점착력을 가지면서 기지내에 응력장을 형성하고 있다고 추정된다. 따라서 시효온도가 350°C로 일 때는 시효시간을 1.5시간 이상으로 유지하여야 시효의 효과가 나타난다고 판단된다.

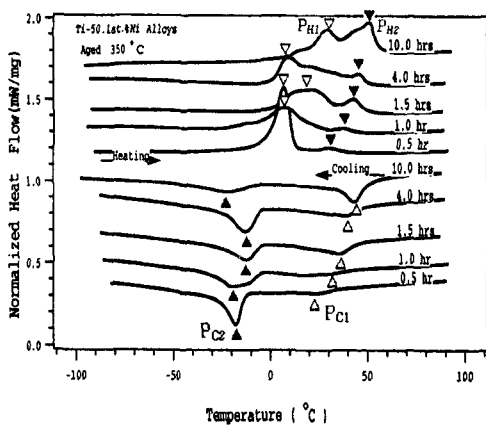


Fig.1 DSC Results of Ti-50.1at.% Ni Alloys in ageing for 350°C

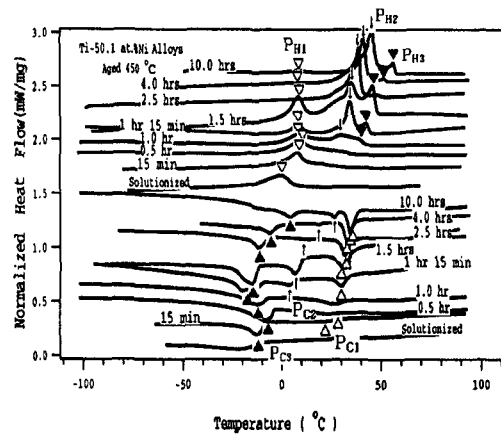


Fig.2 DSC Results of Ti-50.1at.% Ni Alloys in ageing for 450°C

Fig.2 는 시효온도가 450°C 일 때의 결과이다. 그림에서 보듯이 냉각 시에는 시효시간에 따라 2단계 변태, 3단계 변태가 나타나고 있다. 이러한 결과는 Allafi⁷⁾ 나 Bataillard⁸⁾ 등에 의해서도 보고되고 있다. 그러나, 가열 시에도 역시 2단계, 3단계 변태가 나타나고 있는데, 가열시의 3단계 변태과정은 아직까지 보고된 바가 없다. 냉각시의 3단계 변태는 석출물에 근접한 기지가 R상으로 변태하고, 그 후 변태에 필요한 변형에너지가 적게 소요되는 R상에서 M_1 으로의 변태, 마지막으로 기지 내에 석출물에 의한 응력장이 형성되지 않은 석출물 사이의 영역이 A에서 M_2 로 변태한다고 가정한다. 여기서 M_1 과 M_2 는 똑같은 B19'상이나 생성순서에 따라 단지 1,2의 첨자를 부여하였다. 이를 다시 정리하면 $A \rightarrow R+A \rightarrow (R+M_1)+A \rightarrow (A+M_2)+M_1 \rightarrow M_1 + M_2$ 이며 이는 다른 연구자들^{7,8)}의 결과와도 일치한다. 가열시의 변태는 $M \rightarrow R \rightarrow A$ 의 2단계로 변태한다고 하는 것이 지금까지의 연구결과이지만⁹⁾ 본 연구에서는 3단계로 변태가 일어났으며 이는 $M_1+M_2 \rightarrow (M_2+A)+M_1 \rightarrow A + (M_1+R) \rightarrow A + (R+A) \rightarrow A$ 의 단계로 변태가 일어난다고 가정을 하며 이는 앞으로 밝힐 과제라 하겠다. 이렇게 추정하는 이유로서는 우선적으로 기지내의 응력장의 분포, 석출물에 의한 Ni 농도의 불균일성, 각각의 상변태에 대한 구동력의 차이를 고려해야 할 것이다. 한편, 그림에서 보듯이 시효온도를 450°C 일 경우에는 시효시간이 1시간 이상이 될 경우에 R상이 존재하며

PC₁과 PC₂ 혹은 PC₃사이의 간격이 350 °C에서 시효처리 한 것보다는 좁게 나타난다. 이는 석출물이 기지에 대해서 점성을 가지나 석출물에 의한 응력의 영향을 받는 구역은 350°C보다 작으리라 고려된다. 이로 미루어 450°C의 온도는 시효의 효과 즉, 재료의 강도 증대에 기여할 수 있다고 추측할 수 있다.

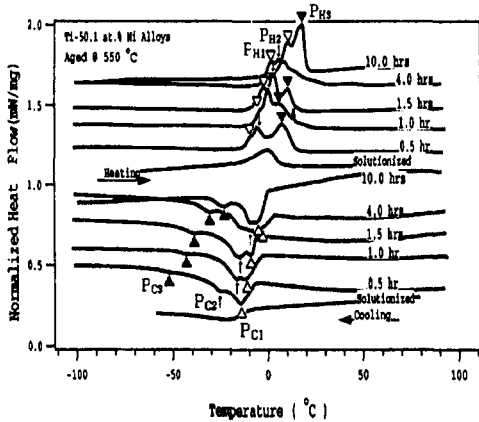


Fig.3 DSC Results of Ti-50.1at.% Ni Alloys in ageing for 550°C

PH₃는 서로 경계가 불분명하게 중첩되고 있다. 이는 석출물이 기지에 대하여 응력장을 크게 형성하고 있지 않음을 나타내며 이는 또한 석출물이 기지에 대해 450°C에서 시효처리 한 시편보다 점성이 약함을 추정할 수 있으며, 시효시간이 증가함에 따라 점성은 더욱 약화됨을 추측할 수 있다. 따라서 550°C의 시효온도는 석출물에 의한 재료의 강도 증대에 영향을 주지 않는다고 생각할 수 있다.

Fig.3은 시효온도를 550°C로 하였을 때의 DSC 결과이다. 그림에서 보듯이 시효시간이 1.5시간 이하일 경우에는 450°C에서의 시효처리의 결과와 같이 3단계변태가 일어나나 시효시간이 4시간 이상일 경우에는 냉각이나 가열시에 모두 2단계의 변태를 보여주고 있다. 이로 미루어 시효시간이 1.5시간 이하 일 경우에는 석출물이 기지에 대해 점성을 갖는다고 생각할 수 있다.

그러나 그 이상 시효시간이 길어지면 석출물은 성장을 함과 동시에 기지에 대해 비점성을 갖는다 할 수 있겠다. 그러나 시효시간과는 관련없이 PC₁, PC₂ 및 PC₃ 그리고 PH₁, PH₂,

3.2 시효시간에 따른 변태온도의 변화에 대한 고찰

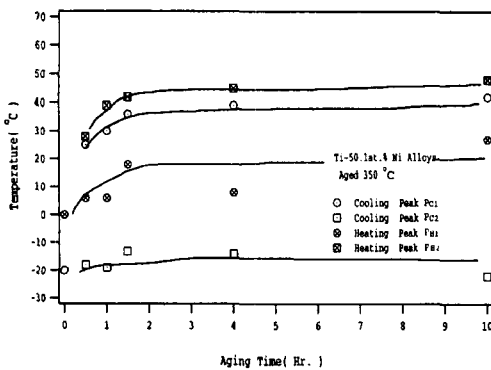


Fig.4 Comparison of DSC cooling and heating peak temperatures on the various ageing times for aged

Fig.4는 350°C에서 시효처리한 결과에 대한 피크온도를 시효시간에 따라 구성한 것이다. 그림에서 보듯이 첫 번째 피크인 PC₁은 기지인 A에서 R상이 나타나는 것으로서 시효시간이 1.5시간 이상일 때는 일정한 변태온도를 유지하고 있다. 이를 바탕으로 시효시간이 1.5시간 이상이 되면 석출물인 Ti₃Ni₄가 뚜렷하게 나타나나 석출물의 성장은 크게 없음을 알 수 있으며 석출물이 주변에 응력장을 형성하여 A에서 M로의 변태가 아닌 R상으로의 변태를 촉진하게 된다. Sitepu¹⁰⁾ 등은 석출물의 발 350°C 생은 M로의 변태를 방해한다고 하였

으며, 이의 이유로서는 M상으로의 변태변형률은 8~10%이나 R상으로의 변태변형률은 0.8%이고 또한 석출물 주변의 점성응력장에 의해 전체적인 변형에너지가 작게 되어서 1차적으로는 A에서 R상으로 변태한다고 하였다. P_{C2} 는 R상에서 M로 변태하는 것으로서 시효시간이 1시간 이하에서는 용체화처리 시편의 변태온도와 같으나 1.5시간 이상이 되면 용체화처리 시편보다 변태온도가 증가한다. 이는 석출물의 발생에 따라서 기지내의 Ni농도가 감소하여 변태온도가 증가한 것으로 추정되며 일반적으로 0.1at.% Ni함량의 감소는 변태온도를 10°C 증가시킨다고 알려지고 있다¹¹⁾.

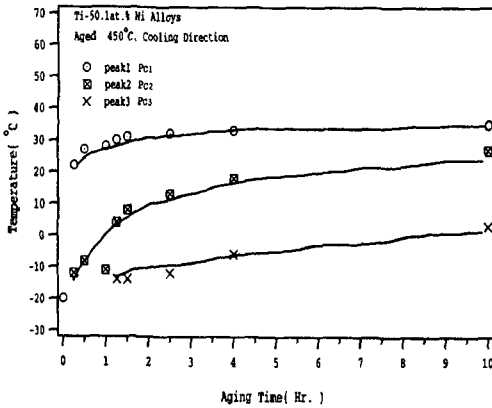


Fig.5 Comparison of DSC cooling peak temperatures on the various ageing times for aged 450°C

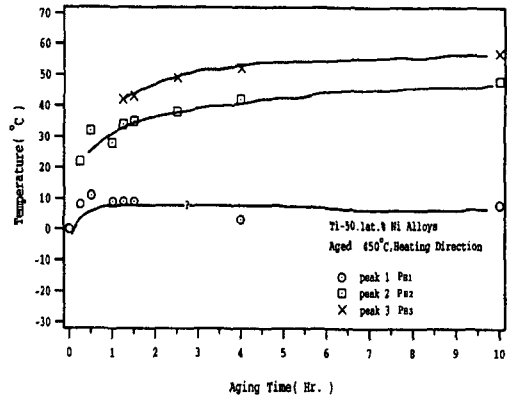


Fig.6 Comparison of DSC of heating peak temperatures on the various ageing times for aged 450°C

Figs.5,6은 450°C에서 시효처리 한 결과에 대한 피크온도를 시효시간에 따라 구성한 것이며 본 연구의 하이라이트라 할 수 있다. Fig.5는 냉각시의 변태온도의 시효시간 의존성을 나타낸 것으로 P_{C1} 은 기지내에 발생한 석출물 주변의 응력장에 의해 이 부분이 우선적으로 A에서 R상으로 변태하는 구간이며, P_{C2} 는 R상이 $M_1(B19')$ 으로 변태, P_{C3} 는 석출물에 의해 응력장이 존재치 않는 구역의 A가 $M_2(B19')$ 로 변태하는 구간이라고 추정할 수 있다. 시효시간이 1.0시간 이하일 때는 2단계 변태, 즉 $A \rightarrow R \rightarrow M$ 형태로 발생하며 이는 석출물의 크기가 미세하며 균일하게 발생하여 석출물 주변과 그 외의 구역의 Ni농도의 차가 크지 않는 것에 기인된다고 생각되며, 위의 350°C시효처리 결과와 동일하다고 할 수 있다. 시효 시간이 1.25시간을 초과할 때는 3단계 변태가 일어나며 P_{C1} , P_{C2} 및 P_{C3} 의 온도는 시효시간의 증가에 따라 역시 증가하나 특히, P_{C2} 변태의 온도 의존성이 두드러지게 나타나고 있다. 이는 시효시간이 증가함에 따라 석출물의 크기가 증가하여 석출물 주변의 Ni농도가 저하되어 R상에서 $M_1(B19')$ 으로의 변태 온도 즉 P_{C2} 가 가파르게 증가하며 석출물 사이의 간격이 넓어서 그 구역은 상대적으로 석출물 주변보다 Ni농도가 높으므로 이 구역의 A가 $M_2(B19')$ 로 변태하는 온도가 가장 낮은 것으로 고찰되며 이는 앞으로도 계속 연구를 진행하여야 할 과제이다. Fig.6은 가열시의 변태온도의 시효

시간 의존성을 나타낸 것으로서 이는 냉각시의 온도의존성과 비슷하게 나타나고 있다.

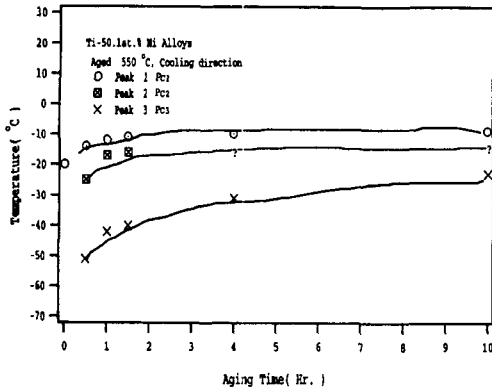


Fig.7 Comparison of DSC cooling peak temperatures on the various ageing times for aged 550°C

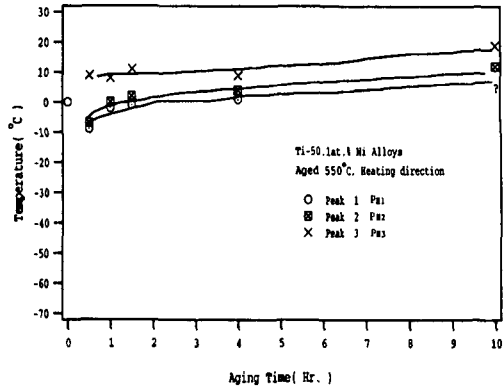


Fig.8 Comparison of DSC of heating peak temperatures on the various ageing times for aged 550°C

Figs.7,8은 550°C에서 시효처리한 결과에 대한 피크온도를 시효시간에 따라 구성한 것이다. Fig.7에서 보듯이 Pc1은 시효시간과는 상관이 없으며 Pc3 시효시간의 증가에 따라 역시 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편 Fig.8에서는 다른 시효처리 온도와는 달리 각 피크점 사이의 간격이 매우 좁게 나타났으며 이는 각상에서의 변태가 중첩되고 있는 것으로서 전 절에서의 설명과 같이 석출물이 점차로 점성을 잃으면서 기지내에 작용하는 응력 즉, 점성력이 감소하기 때문인 것에 기인한다고 할 수 있겠다.

4. 결론

1) 시효처리는 Ti-50.1at.%Ni합금의 변태거동에 큰 영향을 준다.
 2) 350°C에서 시효처리 결과는 2단계 변태는 $A \rightarrow R \rightarrow M$ 이고, 450°C에서는 3단계 변태가 일어나며 냉각시에는 $A \rightarrow R+A \rightarrow (R+M_1)+A \rightarrow (A+M_2)+M_1 \rightarrow M_1 + M_2$, 가열시에도 역시 3단계 변태 $M_1+M_2 \rightarrow (M_2+A)+M_1 \rightarrow A + (M_1+R) \rightarrow A + (R+A) \rightarrow A$ 로 일어난다고 가정하며 이는 앞으로도 계속 연구해야 할 과제이다. 또한 550°C에서는 시효시간이 짧은 경우에는 450°C와 같은 3단계, 시효시간이 증가함에 따라 350°C에서의 변태기구와 동일하게 거동한다.

3) 시효처리가 변태거동에 미치는 영향을 Bataillard⁸⁾ 등은 석출물에 생성된 주변의 응력장에 따라서 변태거동의 변화가 생기고 Allfari⁷⁾ 등은 석출물의 생성에 따른 기지내의 Ni농도의 변화에 의해 변태거동의 변화가 생긴다는 모델을 제시하였으나, 본 연구에서는 석출물의 크기와 간격의 변화에 따른 점성력의 변화에 따른 기지내의 응력장의 변화와 Ni 농도의 변화가 변태거동에 영향을 준다고 제안한다.