

자전 고온 반응 합성법을 이용한 NiTi계 형상기억 합금의 제조에 관한 연구

윤종필 · 김석윤 · 김용석
홍익대학교 금속·재료공학과

Processing of NiTi Shape Memory Alloy by Self-propagating High-temperature Synthesis

Jong-Phil Yoon, Suk-Yoon Kim and Yong-Seog Kim

Department of Metallurgy and Materials Science,

Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received May 27, 1995)

ABSTRACT Synthesis of the NiTi shape memory alloy using the thermal explosion mode of the self-propagating high-temperature synthesis has been investigated. The significant fractions of intermetallics phases were found to form at the Ti/Ni powder interface during the heating to the ignition temperature and seemed to influence the relative fraction of phases in the final products. As the heating rate to the ignition temperature was increased, the combustion temperature and the fraction of NiTi in the final reaction products were increased. The synthesis reaction under 70 MPa compressive pressure yielded a reaction product with 98% theoretical density.

1. 서 론

Ni-Ti 합금계 형상기억 합금은 현재까지 개발된 많은 합금 중에서도 형상기억 회복 능력 및 피로 특성이 가장 우수한 것으로 알려져 있으며, 많은 연구가 진행되고 있다. NiTi 합금을 제조하는 전통적 방법은 Ti과 Ni을 아크 또는 유도전류로 가열하여 용융시켜 제조하는데, Ti과 Ni의 밀도 차이(Ti: 4.5 g/cm³, Ni: 8.9 g/cm³)에 의한 중력 편석의 영향으로 형상기억 효과가 나타나는 온도 범위 및 기계적 특성이 달라지는 것으로 알려져 있다.¹⁾ Ni의 함량이 49 at.%에서 51 at.%로 증가함에 따라서 마르텐사이트 변태 개시 온도(Ms)는 60°C에서 -100°C로 민감하게 감소하기 때문에, 적절한 온도 범위에서 형상기억 효과를 갖기 위해서는 화학 성분을 ±0.1% 범위로 조절하여야 하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 따라서 용해 및 주조법으로 제조한 시편을 900°C 부근에서 균질화 처리하여 주조시 발생한 편석을 제거한 후 열간압연 또는 열간압출 등의 소성가공 방

법을 이용하여 목표로 하는 형상을 제조하는 복잡한 제조 과정을 거치게 된다. 또한 아크 및 유도전류에 의하여 용융시켜 NiTi를 제조하는 경우 용기와 Ti과의 반응성이 문제점으로 제기되어 왔다. 용융 용기로서는 알루미늄이나 또는 마그네시아 등의 산화물계 도가니가 사용되고 있는데, 이들이 Ti에 의해 환원 반응을 일으켜 형상기억 합금내로 Al 또는 Mg 및 Ti-산화물이 혼입될 수 있다. 반면에 흑연 도가니를 사용할 경우, 다른 산화물계의 도가니보다는 반응하는 정도는 적으나 역시 TiC 등의 탄화물이 생성될 가능성이 있다.

최근에는 NiTi 금속간 화합물을 자전 고온 합성법(self-propagating high-temperature synthesis)을 이용하여 제조한 결과, 제조 공정이 단순화되고, 반응시간이 짧기 때문에 용기와 반응물을 최소화할 수 있는 가능성이 밝혀졌다.³⁾ 이 방법은 Ni과 Ti 분말 합성시의 발생하는 생성열을 이용하는 것이다. 이 방법의 장점은 에너지 효율과 생산성이 높고, 높은 반응온도로 인하여 제조된 화합물의 순도가 원재료

에 비하여 높아지기 때문에 세라믹 분체, 금속간 화합물 등의 제조에 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁴⁾ Kaieda 등⁵⁾은 Ni 분말과 Ti 분말을 혼합하여 반응대 전파 모드 SHS법에 의하여 NiTi 금속간 화합물을 제조하였다. 그러나, 생성물은 내부에 기공이 많이 존재하기 때문에 열간 정수압 처리 (hot isostatic press) 방법으로 치밀화시키는 공정이 필요하였다. Moore 등⁶⁾은 SHS반응시에 Ti과 산소와의 반응이 NiTi의 생성 거동에 미치는 영향을 살펴보았는데, 기공과 NiTi₂ 등의 다른 상이 나타나는 것으로 관찰됐다. 따라서, 본 연구에서는 고온 자전 반응합성시 제 2상의 생성 과정을 규명하고, 제조 변수 즉, 가열속도, 가압력 등이 제 2상의 생성량에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 합성반응을 가압하에서 실시하여 가압력, 가열속도 등이 재료의 치밀화 및 제 2상의 함량에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 제조된 시편의 형상기억 효과는 시차열분석법 (Differential Thermal Analysis)을 이용하여 분석하였다.

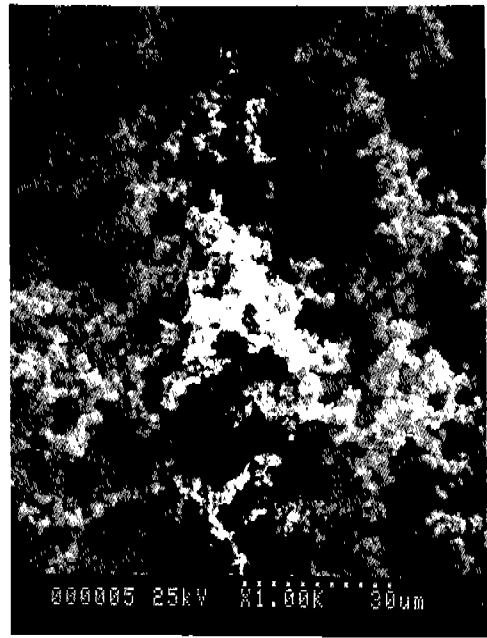
2. 실험방법

2.1. 균일 반응모드에 의한 NiTi의 제조

본 실험에서 사용된 Ni과 Ti 분말의 특성은 표 1과 같고, Ni과 Ti분말의 형상은 그림 1에 나타내었다. Ni과 Ti 분말을 Spex mill로 30분 동안 건식 혼합하고, 실린더형 강재 몰드를 써서 300 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형된 시료는 반응기내에서 접화가 일어나는 온도까지 균일하게 가열하는 균일 반응 모드로 실험을 실시하였다. 이때 SHS 접화까지 온도까지의 승온 속도를 5, 15, 20, 30, 50°C/min로 변화시키고, 시료내에 Pt-Pt 13%Rd 열전대를 삽입하여 SHS반응이 진행중인 시료의 온도이력을 측정하였다.

한편 SHS 반응과 동시에 치밀화를 이루기 위하여, 열간 가압 프레스(hot press)내에서 흑연 몰드로 가

압하여 시편을 제조하였다. Ni과 Ti분말 혼합체를 10⁻³ Torr 정도의 진공 분위기로 유지되는 hot press내에서 340°C와 720°C에서 각각 1시간씩 탈가



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of powders used in this study: (a) Ni-powder and (b) Ti-powder.

Table 1. Characteristics of powders

제조원	형태	크기	순도
Ti CERAC, USA	구형	-325 mesh	99.6%
Ni CERAC, USA	구형	~5 μm	99.9%

스처리 후, 가압하에서 약 30°C/min의 승온속도로 1000°C까지 가열한 후 1시간 동안 유지하였다. SHS 반응시 가압력은 20~70 MPa로 변화시켰다. 이때 생성물을 X-선 회절분석(XRD), 주사전자현미경(SEM/EDS), 광학현미경, 비커스 경도 측정기 등을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 단열반응 온도의 이론적인 해석

Ni과 Ti가 NiTi로 합성될 때, 합성 반응열 $\Delta H_f = 67.781 \text{ kJ/mol}$ 이 발생하는데,⁷⁾ 반응이 단열조건에서 발생한다고 가정하면 반응물이 최대로 도달할 수 있는 온도를 계산할 수 있다. 이 온도는 단열반응 온도로 정의되는데, 예열온도와 NiTi의 용융 온도와의 상관관계에 의하여 다음 관계식으로부터 계산된다.

$$-\Delta H_{f, T_p}^0 = \int_{T_p}^{T_c} C_{p_s(TiNi)} dT \quad T_c < T_m \quad (1)$$

$$-\Delta H_{f, T_p}^0 = \int_{T_p}^{T_m} C_{p_s(TiNi)} dT + v\Delta H_{m(TiNi)} \quad T_c = T_m \quad (2)$$

$$-\Delta H_{f, T_p}^0 = \int_{T_p}^{T_m} C_{p_s(TiNi)} dT + \Delta H_{m(TiNi)} + \int_{T_m}^{T_c} C_{p_l(TiNi)} dT \quad T_c > T_m \quad (3)$$

여기서 $\Delta H_{f, T_p}$ 는 예열 온도에서의 NiTi 합성 엔탈피, C_p 는 각 상의 비열, $\Delta H_{m(TiNi)}$ 는 NiTi의 용융 잠열이고, v 는 용융된 NiTi의 분율이다. $\Delta H_{f, T_p}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, T_p}^0 &= \Delta H_{f, 298}^0 + \int_{298}^{630} (C_{pNiTi} - C_{pNi} - C_{pTi}) dT \\ &+ \Delta H_{f(Ni)} + \int_{630}^{1155} (C_{pNiTi} - C_{pNi} - C_{pTi}) dT \\ &+ \Delta H_{f(Ti)} + \int_{1155}^{T_p} (C_{pNiTi} - C_{pNi} - C_{pTi}) dT \quad (4) \end{aligned}$$

여기서 $C_{p_s(TiNi)}$ 와 $C_{p_l(TiNi)}$ 는 고상과 액상 NiTi의 비열, $\Delta H_{f, 298}^0$ 는 NiTi의 표준 합성 엔탈피, $\Delta H_{f(Ni)}$ 와 $\Delta H_{f(Ti)}$ 는 Ni의 상변태 엔탈피 및 Ti의 상변태 엔탈피이다. 위의 식을 이용하여 계산한 단열반응 온도를 그림 2에 나타내었다. 예열온도가 220°C에 이르면 단열반응 온도는 NiTi의 용융 온도인 1310°C에 도달하게

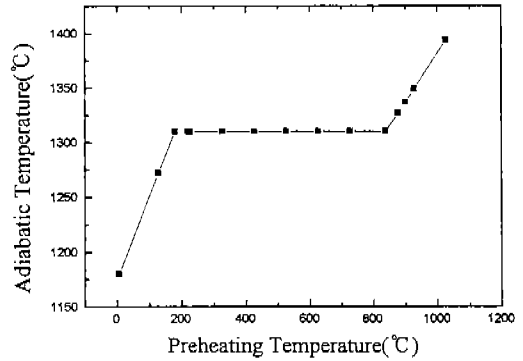


Fig. 2. Adiabatic reaction temperature for NiTi formation at various pre-heating temperatures.

되고, 예열온도가 그 이상으로 증가하게 되면 액상으로 합성되는 NiTi량이 증가하게 된다. 예열 온도가 837°C에 도달하게 되면 NiTi가 모두 액상으로 생성되고, 반응이 그 온도 이상에서 개시될 경우에는 합성된 NiTi의 온도는 용융온도 이상이 될 것이다. 한편 균일반응 모드에 의하여 NiTi 합성시 반응점화 온도는 900°C 부근으로 알려져 있다. 따라서 자전 고온 반응으로 NiTi를 합성하기 위해서는 Ni과 Ti 분말 성형체를 900°C 부근까지 예열하여야 하기 때문에, 이론적으로는 합성되는 NiTi가 액상으로 생성되어야 할 것이다.

자전 고온 합성반응시 반응물이 실제로 도달하는 최고 온도인 연소 온도가 NiTi의 용융 온도보다 높을 경우에는 액상내 확산 반응이 빠르게 발생하여 좀더 균일한 생성상이 합성될 것이다. 즉 미반응 Ni, Ti 또는 중간상인 NiTi₂, Ni₃Ti 등의 생성이 억제되고 NiTi 단상의 생성을 촉진하게 될 것이다. 그러나 연소 온도가 NiTi의 용융점 또는 용융점보다 낮은 온도에서 발생할 경우에는, Ni 또는 Ti가 고체의 NiTi 생성상을 통과하여 확산 반응이 발생하여야 할 것이다. 자전 고온 합성 반응 시간은 수초에서 수십초에 불과하므로, 충분한 확산 반응이 발생하지 못하여 미반응물과 중간상 등의 생성이 촉진될 것이다.

3.2. 균일반응 모드에 의한 NiTi 합성

분말을 성형한 후, 반응점화 온도까지의 승온속도를 30°C/min로 가열하여 반응을 점화시킨 시료의 온도변화를 그림 3에 나타내었다. 온도를 상승시키에

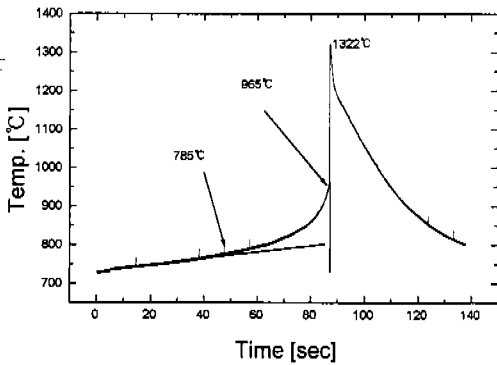


Fig. 3. Temperature profile of a reaction sample undergoing SHS reaction heated at a rate of 30°C/min.

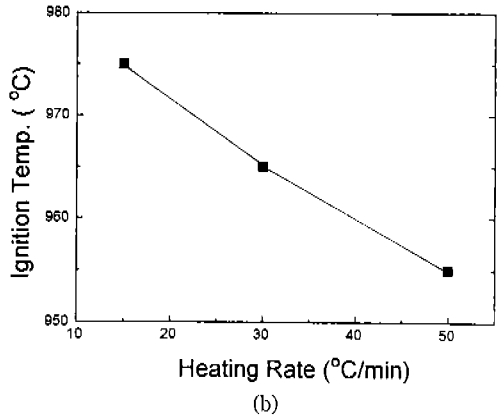
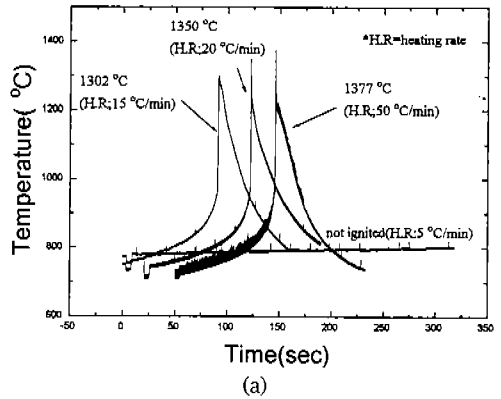


Fig. 4. (a) Temperature profiles and (b) ignition temperatures of the samples undergoing SHS reaction at various heating rates.

따라서 약 760°C 부근에서 반응로의 승온속도보다 시료의 승온속도가 높게 나타나기 시작하였다. 이것은 온도가 증가함에 따라 Ni과 Ti간에 확산 또는 반응속도가 빨라져 반응열이 방열되기 때문일 것이다. 이때 Ni/Ti 계면반응에 의하여 형성되는 생성 상에 대해서는 다음 절에 논의할 예정이다. 반응로의 온도를 계속 상승시키에 따라서 시료의 온도는 반응로 온도보다 빠른 속도로 증가하여 시료 온도가 960°C(반응로의 온도는 800°C) 부근에 도달하면, 급격한 온도 상승이 발생하여 자전 고온 반응 합성이 발생하였다. 이것은 Ti의 $\alpha \rightarrow \beta$ 상변태가 882°C에서 발생하고, 좀더 열린 결정 구조인 체심격자를 가진 Ti 내에서 확산이 촉진되어 반응속도를 증가시킴으로써 시료 자체의 온도를 상승시키기 때문에 고온 반응 합성이 점화되는 것으로 생각된다.

그림 4는 반응점화 온도까지의 승온속도를 5~50°C/min까지 변화시켰을 때의 연소온도 및 반응점화 온도를 각각 나타낸 것이다. 승온속도가 5°C/min일 경우에는 반응이 점화되지 않았고, 승온속도가 15°C/min 이상에서 반응이 점화되었다. 승온속도가 증가함에 따라서 연소온도는 1300°C에서 1370°C 정도 까지 증가하는 것으로 측정되었다. 즉 승온속도가 20°C/min보다 높을 경우 연소온도는 이론적인 단일 반응 온도와 유사한 값을 나타내었다. 한편 Ni과 Ti의 반응 점화 온도는 승온속도가 증가함에 따라서 감소하는 것으로 측정되었다. 승온속도가 15°C/min에서 50°C/min으로 증가함에 따라서 반응점화 온도는 975°C에서 955°C로 감소하였다.

승온속도에 따른 반응점화 온도의 변화는 점화반응의 율속단계에 대한 중요한 정보를 제공한다. 점화반응의 율속단계가 반응물 계면에 형성된 화합물을 통한 확산반응일 경우에는 반응 점화 온도가 승온속도에 따라서 감소하고, 계면반응 속도가 율속단계일 경우에는 반응점화 온도가 증가하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 시료가 상온에서 가열되어 일정온도에 도달하였을 때 Ni과 Ti의 계면에서 반응에 의하여 생성되는 화합물의 두께는 승온속도가 증가함에 따라서 감소할 것이다. 따라서 이들 화합물층을 통한 확산이 율속단계일 경우에는 자전 고온 반응을 점화시키기에 필요한 양만큼의 반응원소의 확산(또는 점화에 필요한 반응열 발생속도)이 낮은 온도에서도 가능해진다. 결국 승온속도가 빠를 경우에는 자전 고온 합성반응이 낮은 온도에서 점화되게 된다. 이에 비하여 계면반응이 율속단계일 경우에는 승온속도가

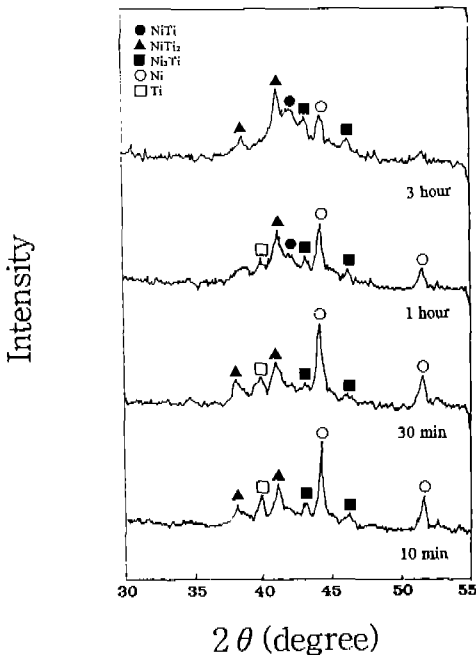


Fig. 5. The XRD patterns of the pellets kept at 700°C for various times.

빠르게 되면 일정온도에 도달하는 시간이 짧아서 승온 도중에 발생된 발열량이 적기 때문에, 좀더 높은 온도에서 합성 반응이 점화되게 될 것이다. 따라서 NiTi 합성시 승온속도가 증가함에 따라서 반응점화 온도가 감소하는 현상은 자전 고온 합성반응이 개시되기 이전에 Ni와 Ti계면에 생성된 금속간 화합물층을 통한 확산이 합성반응 점화의 율속단계임을 의미하는 것이라고 해석할 수 있다.

자전 고온 반응 합성이 개시되기 전에 Ni과 Ti 분말 접촉계면에 생성되는 금속간 화합물의 종류를 확인하기 위하여 Ni과 Ti 분말 압분체를 주 SHS 반응이 점화되기 전의 온도인 700°C에서 10분, 30분, 1시간, 3시간 유지한 후 XRD 분석을 실시하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이, 700°C에서 10분간 유지된 시료에서는 미반응된 Ni과 Ti 원소, NiTi₂ 및 Ni₃Ti 피크들이 관찰되었고, 시간이 증가함에 따라 NiTi, Ni₃Ti와 NiTi₂ 세 가지 종류의 상이 관찰되었다. 이는 초기 반응에서는 NiTi 대신 NiTi₂와 Ni₃Ti가 주로 계면 화합물로 생성되는 것을 나타내는 것이다. 즉 이와 같이 생성된 금속간 화합물층내로의 확산과정이 NiTi의 자전 고온 반응합성의 점화과정의 율속

단계로 작용하는 것으로 생각된다.

15, 20, 30, 50°C/min 승온속도로 합성된 시료의 미세구조를 관찰하여 그림 6에 나타내었다. 먼저 승온속도를 15°C/min로 제조한 시료의 미세구조(그림 6(a))를 보면, 시료의 조직이 여러 가지 다른 상들로 구성되어 있음을 알 수 있고, 시료 내부에 기공이 많은 것을 볼 수 있다. 승온속도를 20, 30, 50°C/min로 증가시키에 따라 제 2상의 생성이 줄어들었고, 내부의 기공량도 감소하였다. 이때 생성된 화합물의 XRD 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보면 승온속도가 증가함에 따라서 NiTi상의 회절곡선이 Ni₃Ti와 NiTi₂ 상에 비하여 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 승온속도가 상승함에 따라서 연소온도가 증가하게 되고, 확산이 촉진됨으로써 안정상인 NiTi의 생성량이 증가하는 것으로 생각된다.

3.3. 가압 열폭발법에 의한 재료의 치밀화

앞 절의 자전 고온 반응합성법으로 얻어진 NiTi의 밀도를 측정한 결과 이론밀도의 61.2%가 얻어졌으며, 미세구조를 관찰한 결과 많은 기공을 함유하고 있었다. 따라서 합성된 NiTi의 치밀화가 요구되어, hot press를 이용하여 자전 고온 합성반응을 가압 하에서 수행하였다. 혼합된 Ni과 Ti 분말을 흑연 몰드내에 장입하고 압력을 가한 상태에서 반응점화 온도까지 가열하였다. 이때 승온속도는 30°C/min, 가압력은 10~70 MPa까지 변화시켰다. 그림 8은 가압력의 변화에 따른 생성물의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 그림 8에서 볼 수 있듯이 가압력이 증가함에 따라서 생성된 화합물의 치밀화도가 증가하여 70 MPa의 가압력하에서는 치밀화도가 이론 밀도의 98%까지 향상되었다. 그림 9는 30 MPa의 가압하에서 제조된 시료의 미세조직이다. 미세조직을 관찰하여 보면, 기공이 제거되고 치밀화가 이루어졌으며 균일한 미세조직을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

3.4. 고온 자전 합성법으로 제조된 합금의 형상 기억 효과

한편 본 실험에서 제조된 시료의 형상기억 효과를 살펴보기 위하여, DTA를 이용하여 변태온도를 측정하였다. 그림 10은 본 연구에서 제조한 NiTi 합

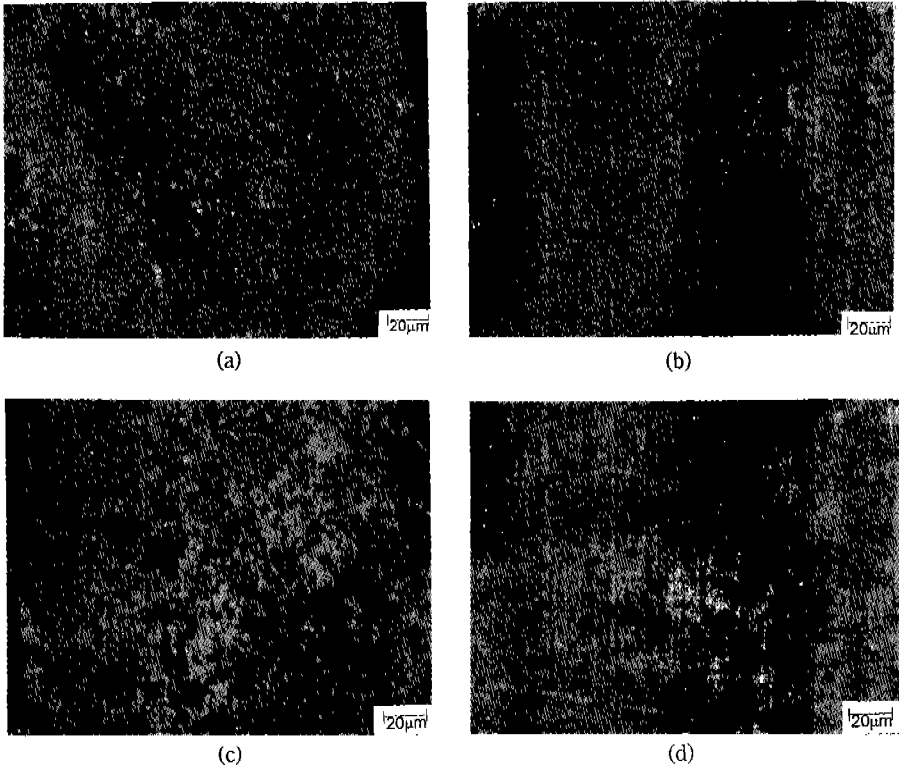


Fig. 6. The optical microstructures of the SHS reaction products synthesized at a heating rate of (a) 15°C/min, (b) 20°C/min, (c) 30°C/min and (d) 50°C/min, respectively.

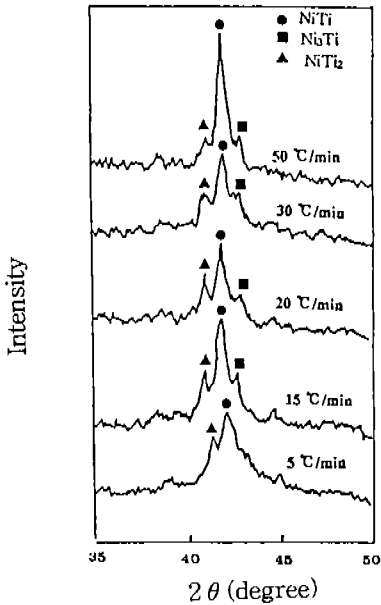


Fig. 7. The XRD patterns of the samples synthesized at different heating rates.

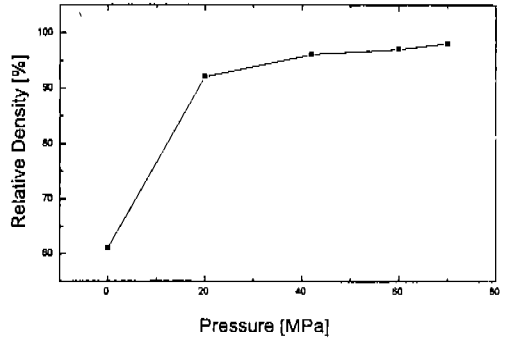


Fig. 8. Effect of pressure on the relative density of NiTi synthesized by SHS.

금의 DTA 곡선이다. 시료의 온도를 상승시키에 따라서 80°C 부근에서 오스테나이트상으로의 변태가 시작되는 것을 나타내는 흡열이 개시되고, 114°C 부근에서 변태가 완료되는 것이 관찰되었다. 동일한 시료를 200°C 부근에서 다시 냉각시키에 따라서 69°C 부근에서 마르텐사이트로의 변태가 개시되는 발열

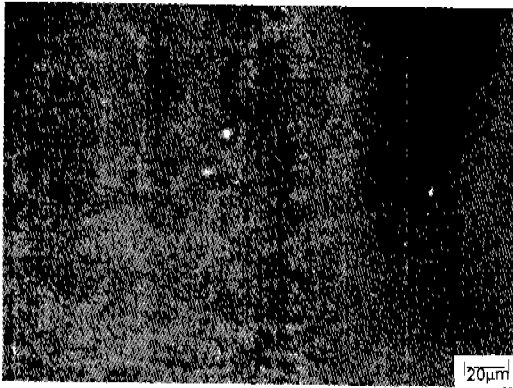


Fig. 9. Optical microstructure of NiTi synthesized by SHS under pressure.

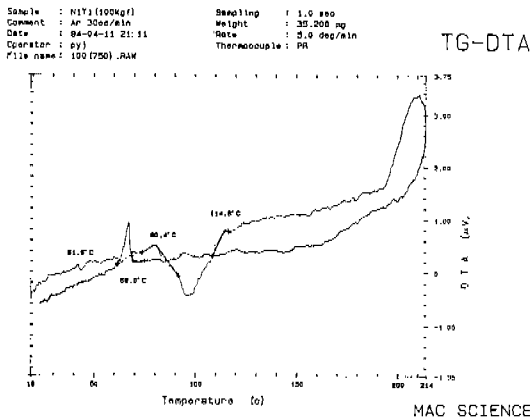


Fig. 10. DTA curve of NiTi produced by SHS.

Table 2. Transformation temperature of the SHS products and heat treated samples at 950°C for 1 hour

	Ms (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Af (°C)
As Produced	69.7	59.1	91.4	114.4
Annealed	69	61.6	80.4	114.6

피크가 관찰되었고, 62°C 부근에서 변태가 완료되는 것이 관찰되었다. 표 2는 SHS 반응한 상태의 시료와 950°C에서 1시간 열처리한 시료의 변태온도를 나타낸 것이다. 표 2에서 볼 수 있듯이, 두 시료간에는

변태온도의 차이가 거의 없는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

1) 반응점화 온도까지의 승온속도가 증가할수록 연소온도는 증가하였으며 상대적으로 NiTi₂, Ni₃Ti 등의 제 2상이 감소하였다.

2) 70 MPa의 가압하에서 자전 고온 합성이 진행된 경우 NiTi 이론 밀도의 98%인 치밀한 미세조직을 얻을 수 있었다.

3) 자전 고온 반응합성법으로 제조된 시료의 형상기억 변태온도는 열처리를 수행한 시료와 유사하게 얻어졌다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 학술연구 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. M. Wayman and K. Shimzu : J. Mater. Sci., **6** (1972) 175
2. T. Saburi : *Structure and Mechanical Behavior of Ti-Ni Shape Memory Alloy*, M. Doysma et al. (Ed.), MRS. Symp. Proc., Vol. 9, Tokyo (1988) 77
3. A. D. Bratchikov, A. G. Merzhanov, V. I. Itin, V. N. Khachin, E. F. Dudarev, V. E. Gyunter V. M. Maslov and D. B. Chernov : Sov. Powd. Metal. Met. Ceram., **19**(205) (1980) 5
4. J. F. Crider : Ceram. Eng. Sci. Proc., **3** (1982) 519
5. Y. Kaieda, M. Otaguchi and N. Oguro : *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, Z. A. Munior and J. B. Holt, (1980) 106
6. H. C. Yi and J. J. Moore : J. Mater. Sci., **24** (1989) 3449
7. D. R. Gaskell : *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, (1973) 26
8. H. C. Yi and J. J. Moore : J. Mater. Sci., **27** (1992) 5067