

Ti-Ni계 형상기억합금 열처리 기술

김태연 · 남태현
경상대학교 재료공학부

Heat Treatments of Ti-Ni based Shape Memory Alloys

T. Y. Kim, T. H. Nam

Department of Materials Engineering, Gyeongsang University

형상기억효과란 저온상인 마르텐사이트 상태에서 재료에 응력을 가하여 변형시킨 후 고온상인 모상이 되도록 가열하면 원래의 형상으로 돌아가는 현상을 의미한다¹⁾. 이 효과는 처음에는 몇몇 합금에 국한된 특별한 현상으로 알려졌지만, Cu-Zn-Al 합금 단결정을 이용한 연구 결과, 열탄성형 마르텐사이트변태거동을 나타내는 합금에 공통적으로 발생하는 현상이 규명되었다²⁾. 현재까지 Ti-Ni계³⁾, Cu계^{4,6)}, Fe계⁷⁾를 중심으로 약 200여종의 형상기억합금이 개발되어 있지만 형상기억효과의 안정성, 피로강도, 내마모성, 내식성이 우수한 Ti-Ni계 합금이 가장 널리 사용되고 있다⁸⁾.

한편 Ti-Ni계 형상기억합금의 형상기억효과는 열처리조건에 매우 민감한 특징을 가지고 있다⁹⁻¹³⁾. 예로 이 합금을 냉간가공 후 어닐링 열처리하면 열처리온도 및 시간에 따라 마르텐사이트변태거동, 변태온도, 변태변형을, 변태이력등의 중요한 형상기억특성이 크게 변화한다. 실제 열처리조건에 대해 형상기억특성이 민감하게 변화하는 현상은 요구조건이 다양한 산업분야에 Ti-Ni 합금이 널리 응용될 수 있는 수단을 제공하고 있다. 따라서 본 해설에서는 Ti-Ni계 형상기억합금의 형상기억특성을 제어하기 위해 사용되고 있는 열처리방법과 열처리조건에 따른 형상기억특성의 변화에 대해 소개하고자 한다.

1. Ti-Ni계 형상기억합금의 마르텐사이트변태

마르텐사이트변태는 열탄성형 마르텐사이트변태와 비열탄성형 마르텐사이트변태로 구분할 수 있다. 열탄성형 마르텐사이트변태란 오스테나이트(모상)로부터 마르텐사이트로 변태할 때 발생하는 체적변화가

작아 탄성변형으로 완화될 수 있는 변태로서 대부분의 형상기억합금이 이 범주에 속한다. 그러나 비열탄성형 마르텐사이트변태에서는 오스테나이트(모상)로부터 마르텐사이트로 변태할 때 발생하는 체적변화가 크기 때문에 탄성변형만으로는 완화될 수 없어 소성변형이 발생하는 변태로서 강의 마르텐사이트변태가 이 범주에 속한다.

Ti-Ni계 형상기억합금에서 발생하는 열탄성형 마르텐사이트변태는 크게 3가지로 분류된다. 첫째로는 모상인 B2상(입방정구조)으로부터 B19마르텐사이트(단사정구조)로의 변태¹⁴⁾, 둘째로는 B2상으로부터 B19 마르텐사이트(정방정구조)의 변태¹⁵⁾, 셋째로는 B2상으로부터 R상(삼방정구조)으로의 변태¹⁶⁾이다. 이들 중 어떤 마르텐사이트변태를 이용하느냐에 따라 형상기억효과는 큰 차이를 나타낸다. 표 1은 각각의 마르텐사이트 변태에 따른 변태변형을 및 변태이력의 변화를 나타낸다. 예로 형상기억합금을 액추에이터로 사용하는 경우 일반적으로 변태변형율은 가급적 크고, 변태이력은 가급적 작은 것이 바람직하는데, 이러한 경우에는 B2-B19 변태를 이용하는 것이 유리하다고 말할 수 있다.

2. 열처리에 의한 마르텐사이트변태 제어

2.1. 가공열처리

표 1. 마르텐사이트 변태에 따른 변태변형을 및 변태이력

	B2-R	B2-B19	B2-B19'
변태변형율	1%	5%	8%
변태이력	2K	8K	40K

열처리하는 Ti-Ni계 합금에서 마르텐사이트변태의 종류를 결정하는 중요한 인자중의 하나로 알려져 있다^{17,18}). 그림 1은 용체화처리한 등원자조성 부근 Ti-Ni 합금과 25% 냉간가공한 후 673 K에서 1시간 어닐링한 합금의 시차주사열분석 곡선이다. 용체화처리재의 결과인 그림 1(a)의 경우 냉각 및 가열시 각각 1개씩의 피크가 관찰된다. 냉각시 관찰되는 발열피크는 B2-B19' 마르텐사이트변태에 기인하고, 가열시 발생한 흡열피크는 B19'-B2 역변태에 기인한다. 그림 중의 Ms는 마르텐사이트변태 개시온도, Mf는 종료온도, As는 역변태 개시온도, Af는 역변태 종료온도를 의미한다. 가공열처리재의 결과인 그림 1(b)의 경우 냉각시 2개의 피크가 관찰된다. 냉각시 첫 번째로 나타난 발열피크는 B2-R 변태에 기인한 것이고 두 번째로 나타난 피크는 R-B19' 변태에 기인한 것이다. 이와 같이 B2-R변태가 출현하는 것은 가공열처리에 의해 전위가 도입되기 때문인 것으로 알려져 있다. 한편 가열시에는 1개의 피크가 관찰되는데 이는 B19'-B2 역변태에 기인한 것이다. 즉 용체화처리만 한 등원자조성 부근의 Ti-Ni합금은 B2-B19' 마르텐사이트변태가 발생하지만, 가공열처리하면 B2-R-B19'의 변태가 발생한다.

2.2. 시효열처리

그림 2는 용체화처리한 Ni과잉 Ti-Ni합금과 용체화처리 후 673 K에서 1시간 시효처리한 합금의 시차주사열분석 곡선이다. 가공열처리의 경우와 유사하

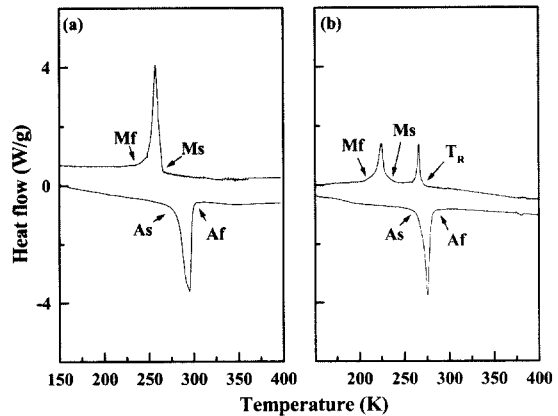


그림 2. Ti-50.7Ni 합금의 DSC 곡선. (a) 용체화처리, (b) 시효열처리

게, 용체화처리만 시행한 합금에서는 냉각 및 가열시 각각 1개씩의 피크가 관찰된다(그림 2(a)). 냉각시 관찰되는 발열피크는 B2-B19' 마르텐사이트변태에 기인하고, 가열시 발생한 흡열피크는 B19'-B2 역변태에 기인한다. 그러나 시효열처리하면 그림 1(b)와 같이 냉각시 2개의 피크가 관찰된다. 냉각시 첫 번째로 나타난 발열피크는 B2-R 변태에 기인한 것이고 두 번째로 나타난 피크는 R-B19' 변태에 기인한 것이다. 한편 가열시에는 1개의 피크가 관찰되는데 이는 B19'-B2 역변태에 기인한 것이다. 즉 용체화처리만 한 등원자조성 부근의 Ti-Ni합금은 B2-B19' 마르텐사이트변태가 발생하지만, 시효처리하면 B2-R-B19'의 변태가 발생한다.

시효처리에 의하여 B2-R 변태가 발생하는 이유는 Ni과잉 Ti-Ni합금에서 Ti_3Ni_4 석출물이 생성되기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁹). 그림 3은 Ti_3Ni_4 석출물을 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. 석출물은 기지와 정합계면을 가지고 있고, 동시에 강한 변형장을 생성시킨다. 이 변형장이 B19' 마르텐사이트를 억제시키고 R상 생성을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.

3. 열처리에 의한 형상기억효과 및 초탄성효과 제어

3.1. 형상기억효과

그림 4는 Ti-Ni 합금에서 발생하는 B2-R변태와 B2-B19' 변태에 수반되는 형상기억효과를 각각 정하

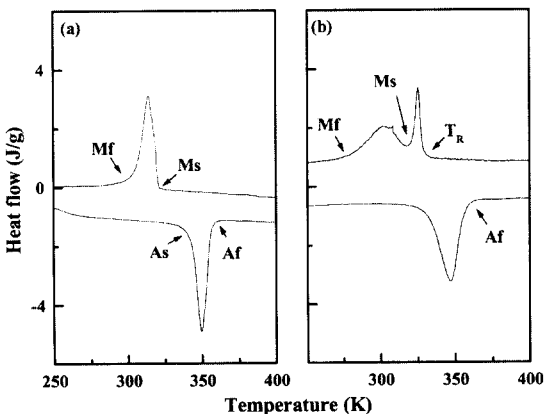


그림 1. Ti-50Ni 합금의 DSC 곡선. (a) 용체화처리, (b) 가공열처리

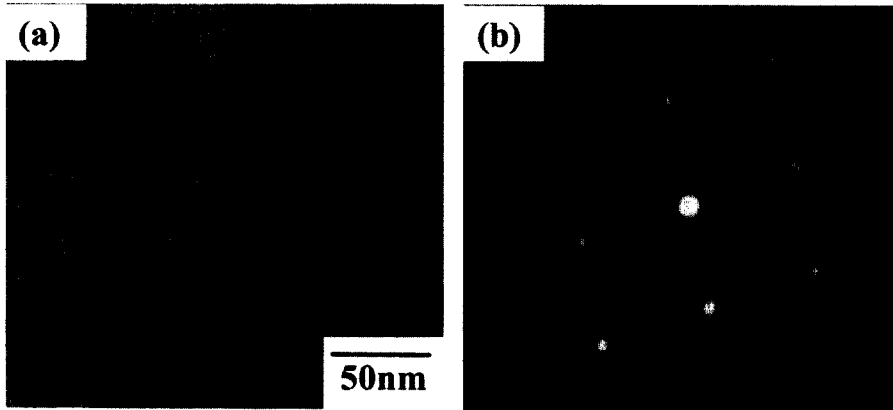


그림 3. Ti-50.37i 합금의 TEM 관찰 결과. (a) 명시야상, (b) Ti_3Ni_4 의 전자 회절패턴

중열사이클 시험법을 이용하여 조사한 결과이다. 먼저 B2-R변태의 경우를 보면(그림 4(a)) 일정한 하중을 가한 후 냉각하면 T_R 이라고 표시한 온도에서 변형이 발생하기 시작한다. 이 변형은 B2-R변태에 의한 것이다. 그 후 계속 냉각하면 변형은 포화된다. 한편 가열하면 A_s 라고 표시한 온도에서 냉각시 발생하였던 변형이 회복하기 시작한다. 이는 R-B2 역변태에 기인한 것이다²⁰⁾. B2-B19' 변태의 경우를 살펴보면(그림 4(b)) 일정한 하중을 가한 후 냉각하면 M_s 라고 표시한 온도에서 변형이 발생하기 시작한다. 이 변형은 B2-B19'변태에 의한 것이다²⁰⁾. 그 후 계속 냉각하면 변형은 포화된다. 한편 가열하면 A_s 라고 표시한 온도에서 냉각시 발생하였던 변형이 회복하기

시작한다. 이는 B19'-B2 역변태에 기인한 것이다.

B2-R 변태와 B2-B19' 변태에 수반되는 변형량 및 변태이력을 비교하여 보면 B2-R변태의 경우 각각 0.4%, 2K으로 매우 작지만, B2-B19' 변태의 경우 각각 4%, 30K으로 매우 큼을 알 수 있다. 이와 같이 열처리에 의해 마르텐사이트변태를 제어함으로써 형상기억특성을 크게 변화시키는 것이 가능하다.

3.2. 초탄성효과

가공열처리 및 시효처리는 마르텐사이트변태거동을 변화시킴으로 인해 형상기억효과를 변화시키는 역할 이외에도 가공경화 및 석출경화를 유발시켜 재료의 슬립임계응력을 향상시키고, 그 결과 초탄성효과를 개선시키는 효과를 갖는다²¹⁾. 그림 5는 Ti-Ni합금의 인장시험 결과이다. 그림 5(a)는 가공열처리한 합금의 결과로서 응력을 가하면 탄성변형이 발생하다가, 일정 응력하에서 수 %의 변형이 발생하는 응력평탄부가 나타난다. 이는 응력유기 B2-B19' 변태에 기인하는 현상이다. 응력유기된 B19' 마르텐사이트는 열적으로 불안정하므로 응력을 제거하면 모상으로 역변태하며, 그 결과 변형은 회복된다. 이를 초탄성효과라고 부르고 본 합금의 경우에는 완전한 초탄성효과를 보인다. 시효처리한 합금의 경우에도 완전한 초탄성효과가 관찰된다.

한편 그림 5(b)는 용체화처리한 Ti-Ni합금의 결과로서 응력을 가하면 그림 5(a)처럼 응력유기 B2-B19'변태에 의한 응력평탄부가 관찰된다. 그러나 이

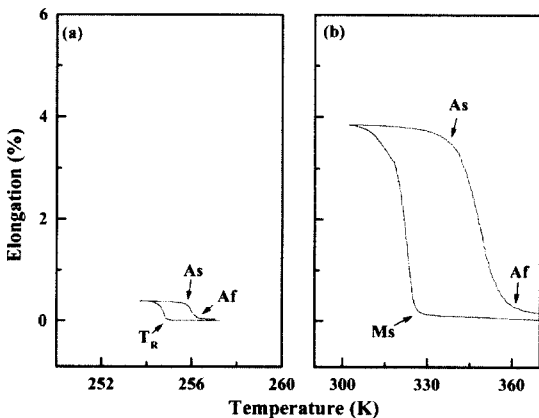


그림 4. Ti-Ni 합금의 정하중열사이클 시험. (a) B2→R, (b) B2→B19'

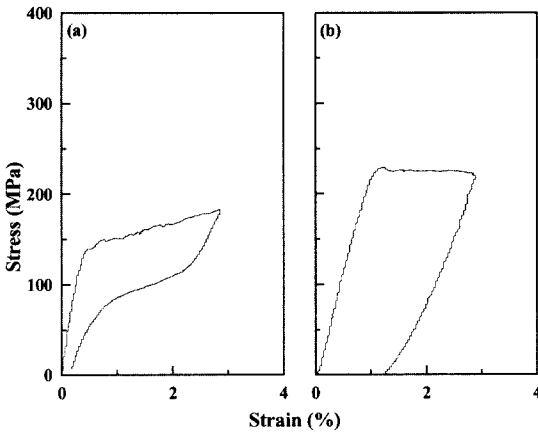


그림 5. Ti-Ni 합금의 초탄성시험.
(a) 가공열처리, (b) 용체화처리

경우 응력을 제거하여도 변형이 완전히 회복되지 않는다. 이는 용체화처리한 경우 슬립입계응력이 낮아 응력을 제거하여도 회복되지 않는 소성변형이 발생하였기 때문이다. 이상과 같이 Ti-Ni 합금에 가공열처리 및 시효처리를 가함으로써 초탄성효과를 향상시키는 것이 가능하다.

4. 열처리에 의한 변태온도 제어

형상기억합금에서 마르텐사이트변태온도는 합금을 응용할 때 소자의 사용온도를 결정하는 매우 중요한

요소이다. 예로 형상기억효과를 이용하기 위해서는 합금의 변형이 Ms 이하에서 발생하도록 하여야 하고, 초탄성효과를 이용하기 위해서는 Af 이상에서 일어나도록 하여야 한다. 일반적으로 변태온도는 합금 조성에 매우 민감하게 변화하지만 열처리에 의해서도 큰 폭으로 조절이 가능하다²²⁾. 그림 6은 Ti-Ni합금을 가공열처리시 어닐링온도에 따른 변태온도의 변화를 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있듯이 변태온도는 어닐링온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 따라서 Ti-Ni합금을 가공열처리시 어닐링온도를 정확하게 제어하는 것이 매우 중요하다.

5. 형상기억열처리

형상기억합금을 실제 액추에이터 소자로서 응용하는 경우 대부분 코일형태로 가공하여 사용한다. 이 경우 코일의 초기형상을 기억시키기 위한 방법으로 열처리방법을 이용하는데 이를 형상기억열처리라고 부른다. 열처리방법은 먼저 원하는 초기형상을 설계한 후 가공한다. 그 후 가공된 형상을 구속시킨 상태에서 열처리한다. 여기서 구속한 상태에서 열처리하는 것은 구속하지 않은 상태에서 가열하면 형상기억효과에 의해 가공형상에 변화가 발생하기 때문이다. 열처리온도는 앞서 설명한 슬립입계응력 향상효과를 이용하기 위해 일반적으로 400°C-500°C의 온도범위에서 실시한다.

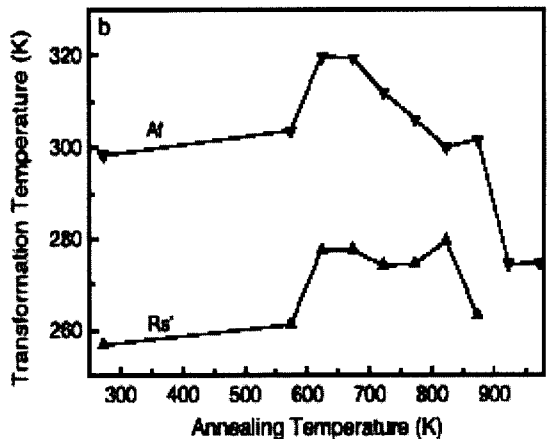
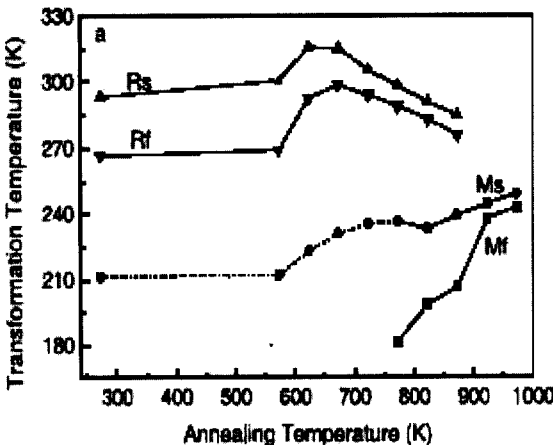


그림 6. Ti-50.8Ni 합금의 어닐링 온도에 따른 DSC 변태온도 변화.

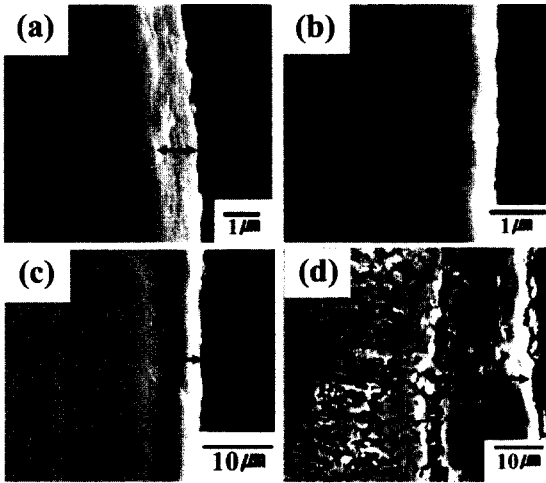


그림 7. Ti-Ni 합금의 SEM 관찰. (a) 923K, (b) 1023K, (c) 1123K, (d) 1273K.

6. Ti-Ni 열처리 분위기 제어

Ti-Ni합금의 Ti은 산소친화력이 매우 큰 원소이기 때문에 대기중에서 고온으로 가열하면 급격한 산화반응이 발생한다. 그림 7은 Ti-Ni 합금의 산화온도에 따른 표면산화 정도를 조사한 결과²³⁾로서 산화온도가

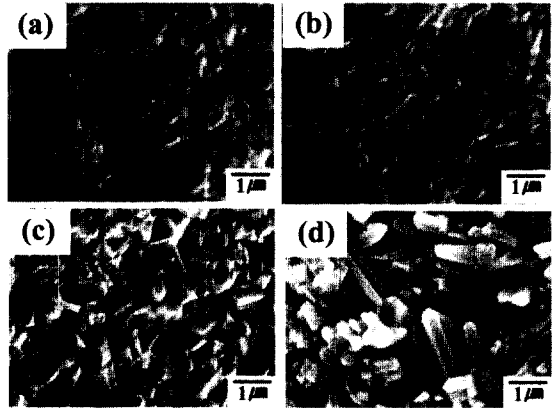


그림 8. Ti-Ni 합금의 SEM 관찰. (a) 923K, (b) 1023K, (c) 1123K, (d) 1273K.

상승함에 따라 650°C 이상이 되면 산화량이 급격하게 증가함을 알 수 있다.

그림 8은 산화된 Ti-Ni 합금의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과로서 산화온도가 650°C 이상이 되면 치밀하지 못한 Ti산화막이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 Ti-Ni 합금을 650°C 이상의 고온에서 열처리하는 경우에는 반드시 진공 혹은 Ar등의 불활 성분위기에서 하여야 한다.

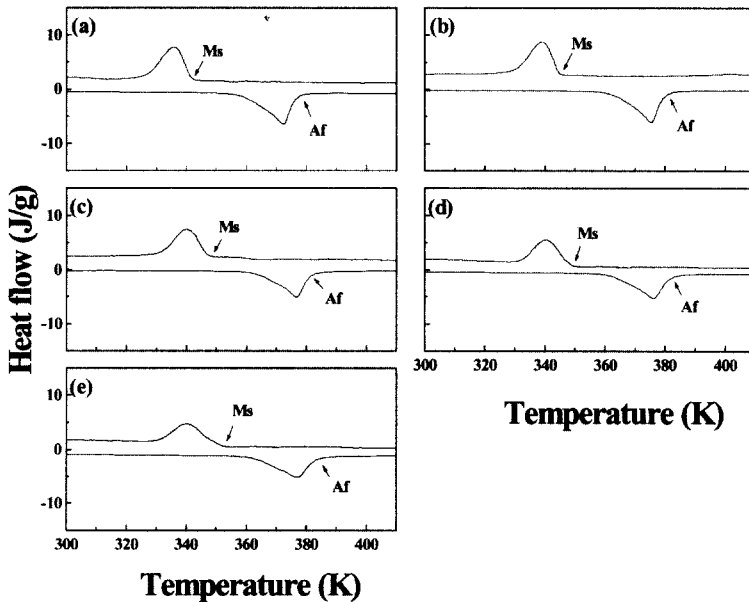


그림 9. Ti-49Ni 합금의 DSC.

(a) 10min/723K, (b) 10min/823K, (c) 10min/923K, (d) 10min/1023K, (e) 10min/1123K

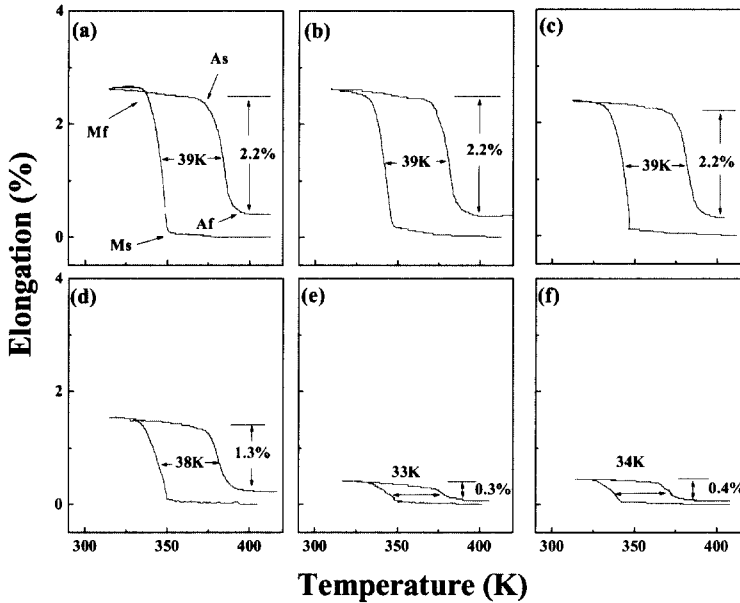


그림 10. Ti-49Ni 합금의 정하중열사이클 시험.

(a) 산화 전, (b) 10min/723K, (c) 10min/823K, (d) 10min/923K, (e) 10min/1123K, (f) 10min/1273K

7. 산화막과 형상기억특성과의 관계

Ti-Ni 합금의 표면산화는 형상기억특성에 큰 영향을 미치므로 매우 주의할 필요가 있다. 그림 9는 표면산화가 변태온도에 미치는 영향을 조사한 결과²³⁾이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 산화온도가 상승하면 변태온도가 상승한다.

그림 10은 표면산화가 형상기억효과에 미치는 영향을 나타낸 결과²³⁾이다. 산화온도가 650°C 미만인 경우 변태변형률 및 변태이력은 각각 2.2 % 및 39 K 으로 변화가 없다. 그러나 산화온도가 그 이상이 되면 변태변형률이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 산화온도가 650°C 이상으로 상승함에 따라 산화층의 두께가 급격히 증가하고, 그 결과 형상기억효과가 열화되기 때문이다.

Reference

1. K. Otsuka and K. Shimizu. 1970. Sci., Metall. 4 (1970) 469.
2. I. A. Arbutov and L. G. Khandras, Fiz. Met. Metalloved., 17 (1964) 390.

3. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley, J. Appl. Phys., 34 (1963) 1469.
4. L. Delaey, E. V. Krishnan and H. Tas, J. Mat. Sci., 9 (1974) 1521.
5. E. Hornbogen and G. Wassermann, Z. Metallk., 47 (1956) 427.
6. N. Nakanish, Y. Murakami, Y. Kachi, T. Mori and S. Miura, Phys. Lett., 37A (1971) 61.
7. C. M. Wayman, Scripta Metall., 5 (1971) 489.
8. S. Miyazaki, and K. Otsuka, ISIJ International, 29 (1989) 353.
9. S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki, J. de Phys., 12 (1982). C4-255.
10. S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki, Scripta Metall., 15 (1981) 289.
11. W. B. Cross, A. H. Kariotis and F. T. Stimler, NASA CR-1433, September 1969.
12. T. Todoroki and T. Tamura, J. Jpn. Met., 50 (1986) 538.
13. Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka, Acta Metall., 33 (1985) 2049.
14. Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka, Acta metall., 31 (1985) 49.
15. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, Materials Trans., JIM, 31 (1990) 956.
16. T. Saburi, T. Takagaki, S. Nenno and K. Koshino, Pros. MRS Int. Meet. Adv. Mater., Shape Memory Materials, Tokyo (1955) 147.

17. T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu, *Materials Trans. JIM*, 31 (1990) 262.
18. Ren X, Miura N, Taniwaki K, Otsuka K, Saburi T, Tamaka K, Chumlyakov YI, Asai M, *Mater. Sci. Eng.*, 4 (1999) 1109.
19. Tadaki. T, Nakata Y, Shimizu K, Otsuka K. *Trans. JIM*, 27 (1996) 731.
20. T. Todoroki and H. Tamura, *J. Japa. Inst. Metals*, 50 (1986) 538.
21. T. Saburi, S. Nenno, Y. Niahimoto and M. Zeniya, *J. Iron and Steel Inst. Japan*. 72 (1986) 571.
22. Xu Hung and Yong Liu, *Scripta Materialia*, 45 (2001) 153.
23. T. H. Nam, D. W. Chung, H. W. Lee, J. H. Kim and M. S. Choi, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 1333.