

Ni-Ti 합금의 산화거동에 영향을 미치는 열처리 온도의 영향

김규석[†] · 김완철

홍익대학교 과학기술대학 금속공학과

Effects of Heat Treatment Temperature on Oxidation Behavior in Ni-Ti Alloy

K. S. Kim[†], W. C. Kim

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

Abstract Variation in oxidation behavior with heat treatment temperature is investigated for a Ni-Ti alloy using X-ray diffraction, DSC (differential scanning calorimetry) and Auger electron spectroscopy. And the effect of oxidation on transformation behavior and superelasticity is characterized. A cold-worked 50.6Ni-Ti alloy is oxidized at 300-700°C for 1 hr in the air atmosphere. With an increase in heating temperature, the structure of TiO₂ changes from amorphous (300 and 400°C) to anatase (500°C), and to rutile (700°C). Activation energy of oxidation for NiTi is measured to be 51 Kcal/mol when heating temperature is 500°C or above. Since Ti reacts preferably with oxygen, Ni content increases between matrix and oxide, forming Ni₃Ti compounds. The resultant of oxidation decreases significantly M_s and A_s temperature in the specimen oxidized at 900°C with B₂ → M transformation path. An extra is found on cooling between two peaks in the specimen with B₂ → R → M one which is oxidized at 900°C and aged at 500°C. Oxidation deteriorates superelasticity due to formation of Ni-rich compound.

(Received December 2, 2008; Accepted December 8, 2008)

Key words: Ni-Ti, anatase, rutile, 마르텐사이트

1. 서 론

30여종의 형상기억합금 중 기억능이나 기계적 성질이 가장 우수한 Ti-Ni계 형상기억합금은 10만회 이상의 반복 작용이 필요한 가전제품 등에 많이 응용되고 있다. Ti-Ni계 형상기억합금은 기계적 성능이 우수하여 10여만 회의 반복 작동에 의하여 피로파괴가 일어나지 않으나[1] 변태온도 및 기억능 등 제반 성질의 변화가 생겨 응용 시 제일 큰 문제점이 되어왔다. 현재까지 연구된 바로는 가열과 냉각만으로 마르텐사이트변태와 그 역 변태를 반복시켜 형상기억합금의 특성변화를 설명하였다[2, 3]. 그러나 실제 형상기억합금이 응용될 때에는 온도, 회복력, 변위 등이 반복적으로 변하기 때문에 온도변화에 의한 반복적인 상변태는 실제 응용조건에 미흡하다.

본 연구에서는 Ti-Ni 합금은 보통 400°C 이상에서 형상기억 시키는데 이때 발생하는 산화물과 산화물 아래에 생성되는 결정물이 모재에 끼치는 영향을

알아보고 기계적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

원 재료인 직경 6.3 mm인 50.6 at%Ni-Ti 합금을 가지고 판재 형태로 제작하기 위하여 1100°C에서 열간 압연을 하고 냉간 압연을 실시하여 두께 1 mm의 판재를 제작하였다. 이 판재를 10 mm × 10 mm × 1 mm로 절단하여 준비된 시편을 sand paper 및 diamond paste를 이용하여 기계적으로 연마하였다. 연마한 시편을 가지고 대기중에서 각각 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C로 1시간 가열을 하여 표면에 산화층을 생성 시킨 후 XRD(X-ray diffraction)시험, DSC(differential scanning calorimetry), AES(auger electron spectroscopy)를 측정하였다. XRD의 경우 CuKα 특성 X-선을 사용하였으며, DSC는 10°C/min의 속도로 가열·냉각하여 열분석 곡선을 얻었다. AES는 18 nm/min의 속도로

[†]E-mail : dream79417@naver.com

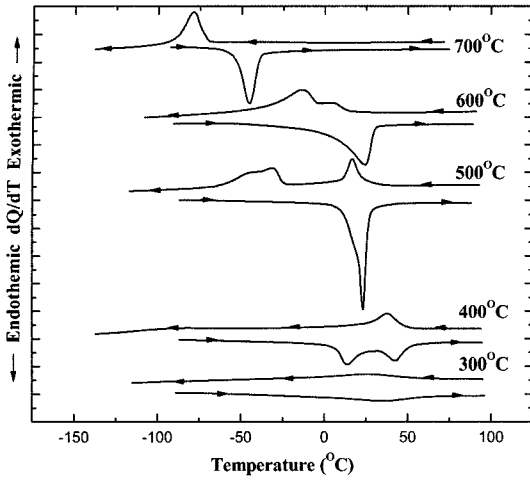


Fig. 1. DSC curves for the specimens oxidized at various temperatures.

표면을 점차적으로 깎았으며, 이로부터 각 온도에 따른 산화층의 변화 거동을 알 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 온도에 따라 DSC에서 열분석 한 결과이다. 그림 1을 보면 300°C에서는 마르텐사이트 변태가 일어나지 않았으며 냉각 중 $B_2 \rightarrow R$ 변태가 일어났으며 가열 중에는 역으로 $R \rightarrow B_2$ 변태가 일어났다. 400°C에서는 냉각 중에 $B_2 \rightarrow R \rightarrow M$ 변태가 일어났으며 가열 중에는 역으로 $M \rightarrow R \rightarrow B_2$ 변태가 일어났다. 500°C와 600°C에서는 냉각 중에 $B_2 \rightarrow R \rightarrow M$ 변태가 일어났으나 가열 중에는 $M \rightarrow B_2$ 변태가 일어났다. 700°C에서는 냉각 중에 $B_2 \rightarrow M$ 변태가 일어났으며 역으로 가열 중에는 $M \rightarrow B_2$ 변태가 R 변태를 거치지 않고 일어났다. 모든 시편에서 발생한 경우는 냉각 후 가열을 할 때 전과 후에 변화가 일어날 수 있다[4].

그림 2는 각 열처리 온도에 따라 AES를 측정한 결과이다. Ti-Ni 합금을 산화를 시킬 경우 표면에 TiO_2 로 산화물이 생성되며 Ni은 거의 발견되지 않았다. 이때 Ti이 산소와 결합하고 난 나머지 Ni은 산화물과 모재 사이에서 생성되었으며 Ni과 Ti이 서로 다른 복합적인 구성을 띠고 있었으며 열처리 온도가 증가 할수록 산화물과 모재 사이에 있는 Ni-rich층의 두께가 점점 증가하며, 600°C 이상의 온도에서

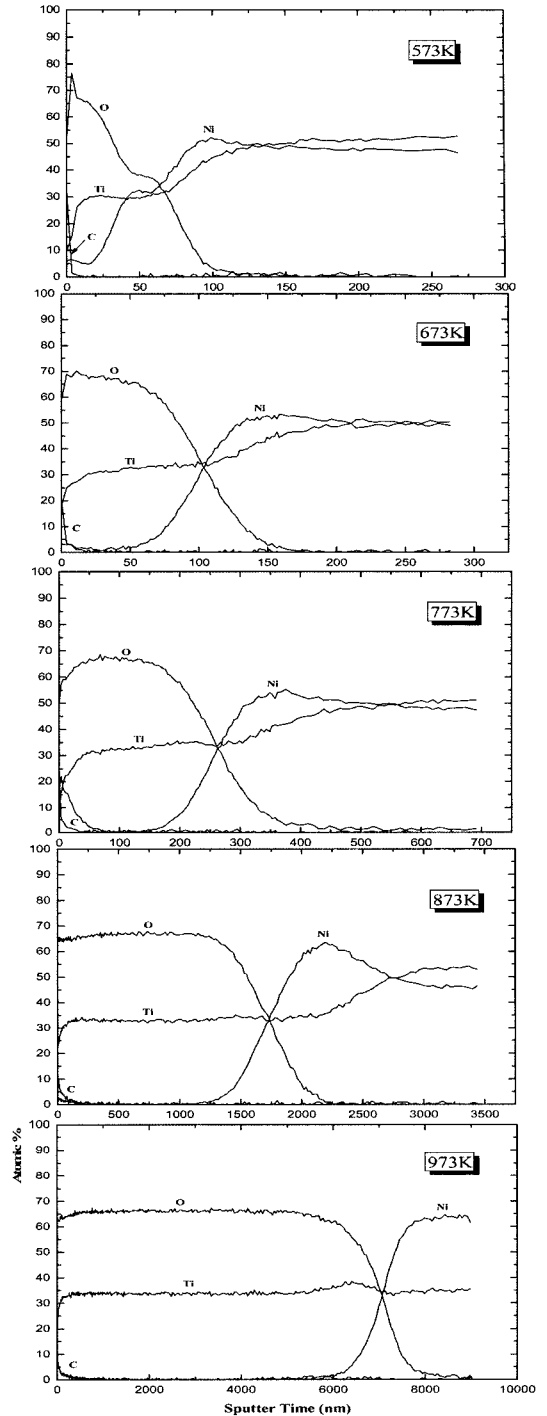


Fig. 2. Auger spectroscopy of the specimens heat treated at various temperatures.

Ni-rich층의 두께가 유지된다는 것을 그림 2를 통해 알 수 있었다. 또한 Ni-rich층의 at%를 통해 Ni_2Ti

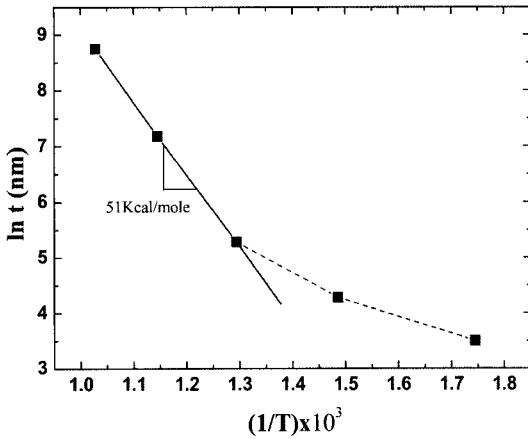


Fig. 3. Variation in oxide thickness with inverse of heat treatment temperatures.

와 Ni_3Ti 로 그 구성을 추정 할 수 있었다. 이러한 내용을 가지고 추후 XRD에서 픽을 찾는데 참고 하였다.

그림 3은 AES를 통해 얻은 산화층의 두께를 가지고 산화층의 두께의 역수에 대하여 TiO_2 층의 두께를 자연로그를 써서 나타낸 것이다. 각 점은 우측으로부터 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C를 나타내며 온도가 낮을수록 자연로그의 값이 감소하며 온도가 클수록 그 값이 증가하여 그래프의 기울기는 온도에 의존하는 것을 볼 수 있었다. 또한 포물선 속도 법칙과 포물선 산화의 온도 의존성을 이용하여 아레니우스(Arrhenius) 관계식을 얻어 이 식을 통해 활성화 에너지를 구하였다[5]. 500°C~700°C의 온도 구간에서 산화층의 두께가 일정하게 증가하며 기울기는 하나의 직선으로 그려진다. 이 부근의 산화층의 두께를 이용하여 활성화 에너지를 구한 결과 51 Kcal/mole이 측정되었으며, 이는 500°C~700°C 구간에서의 활성화 에너지를 나타낸다.

그림 4는 X선 회절 시험을 한 것으로 300°C와 400°C에서는 모재와 크게 차이가 없었으며 그림 3에서 볼 수 있듯이 낮은 활성화 에너지로 인해 쉽게 확산하지 못하여 산화층은 결정구조가 없는 비결정질의 형태를 띠는 것으로 나타나고 있다. 500°C에서는 산화층의 결정 구조가 주로 anatase의 형태를 띠고 있었으며 약간의 rutile도 있는 것을 볼 수 있었다. 온도가 증가할수록 anatase보다 안정된 rutile이 되어가며 600°C에서는 산화층의 구조가 anatase와

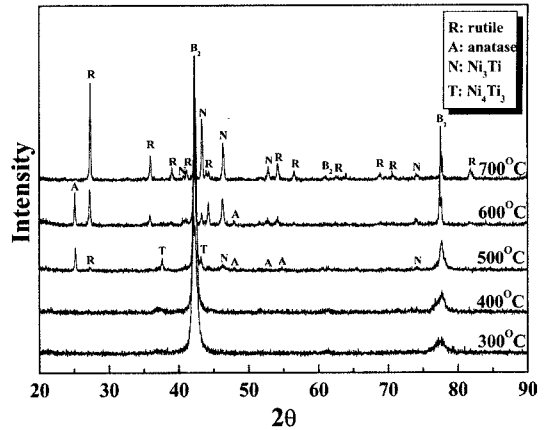


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the alloy oxidized at various temperatures.

rutile이 서로 혼합된 모습을 띠고 있었으며 700°C에서는 rutile이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 우리가 이미 알고 있듯이 600°C~700°C에서 anatase에서 rutile로 얇게 또는 충분히 바뀌는 것을 만족하고 있다. 게다가 600°C와 700°C의 시편에서 B_2 상, Ni_3Ti 가 높은 Intensity로 나타났으며 이 두 개 시편의 표면을 연마하면 B_2 상은 발견되지만 Ni_3Ti 가 거의 발견되지 않는다. 이로 인해 Ni_3Ti 가 모재가 아닌 표면부에서 하나의 층으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 500°C 시편에서는 Ni_4Ti_3 와 약간의 Ni_3Ti 가 나타났으며 이것은 Ni-rich층의 Ni 내용물이 57 at%를 넘는 것을 의미한다. 만약 Ni 내용물이 57 at%보다 적으면 Ni_4Ti_3 가 Ni_3Ti 보다 안정되어 나타나게 된다[6].

Ni-rich층이 있는 시편과 Ni-rich층을 제거한 시편을 가지고 그림 5와 같이 DSC 열분석 실험을 하였다. 900°C에서의 결과 $B_2 \rightarrow M$ 의 거동을 보였으며 500°C 시효처리 한 시편에서는 $B_2 \rightarrow R \rightarrow M$ 의 거동을 보였다. 그림. 5(a)는 900°C에서 열처리를 하여 한 개는 산화층과 Ni-rich층이 있는 상태로 또 하나는 표면을 연마하여 산화층과 Ni-rich층을 제거한 상태이다. 그림. 5(a)에서 보면 알 수 있듯이 냉각중에서 산화층과 Ni-rich층이 존재하는 시편의 경우 산화층과 Ni-rich층을 제거한 시편보다 M_s 온도가 낮게 측정이 되었으며 M_s - M_f 구간의 폭이 좀 더 넓게 측정되었다. 이러한 데이터로 Ni-rich층은 M_s 온도를 감소하게 하고 M_s - M_f 구간을 증가시키는 것을 알

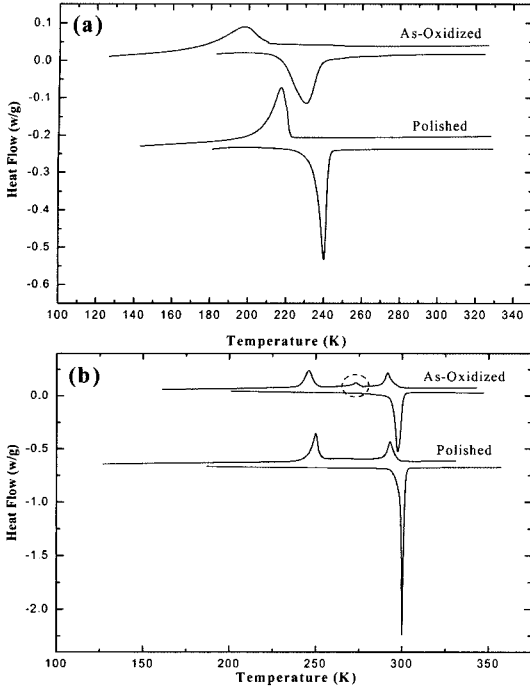


Fig. 5. Comparison of transformation behavior between the as-oxidized and polished one for the specimen heat treated at 900°C(a) and subsequently aged at 500°C(b).

수 있었다[7]. 전위의 도입 때문에 내부응력과 유사한 현상들을 야기시킨다. 역방향인 A_5 를 낮추게 하고 A_1 를 조금 증가시킨다[8]. 그림. 5(b)는 900°C 열처리 후에 500°C에서 시효처리를 1시간 한 후 산화층과 Ni-rich층이 있는 것과 표면을 연마하여 산화층과 Ni-rich층을 제거한 것이다. 여기서 산화층과 Ni-rich층이 있는 시편의 경우 $B_2 \rightarrow R$ 로 바로 바뀌지 않았으며 산화에서 소량의 약 3 K의 M_s 온도가 측정되었다. 대신에 냉각중에서 발열성의 픽이 냉각온도가 275 K인 부근에서 나타났다. 이 픽은 점으로 된 원으로 나타내었으며 Ni-rich층이 존재하는 데이터와 Ni-rich층이 제거된 데이터를 비교할 때 M_s 온도의 증가는 모재와 산화로 인해 생긴 적은 Ni 내용물로 인한 것으로 보여진다. 따라서 50.6 at%Ni-Ti합금은 NiTi 존재영역이 약 750°C 이상인데 냉각방법의 차이에 의하여 Ni-rich층이 존재한다. 그러므로 900°C 열처리후 퀴칭하면 상은 오직 NiTi이고, 900°C 열처리후 500°C 시효처리할 때 공랭이나 온랭을 하면 NiTi상이 Ni-rich층으로 존재하는 것을 알수 있다.

Ni-rich층의 역할을 알아보기 위해 900°C에서 1시

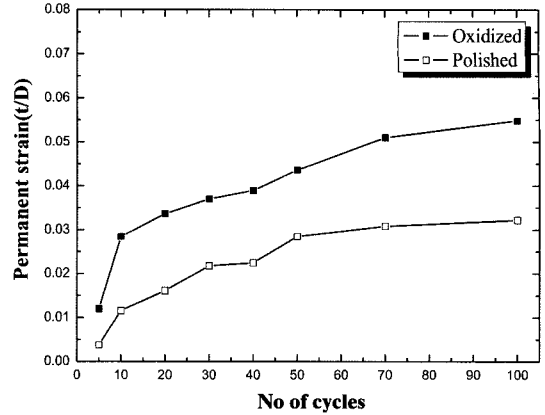


Fig. 6. Permanent strain (t/D) plotted against number of deformation for the as-oxidized and polished one of the specimen heat treated at 900°C and subsequently aged at 500°C(t: thickness of specimens, D: radius of curvature).

간 열처리 한 후 또 다시 500°C에서 1시간 열처리를 한 시편을 가지고 하나는 산화층과 Ni-rich층이 있는 상태로, 또 하나는 충분히 연마를 하여 산화층과 Ni-rich층을 제거한 것에 대해 곡률 반지름을 이용하여 영구 변형률을 측정하는 것을 그림 6에 나타내었다. X축은 황동 봉에 시편을 감은 횟수를 나타내었으며 Y축은 곡률 반지름을 측정하여 두께로 나누어 준 값이다. 산화층과 Ni-rich층이 있는 시편과 산화층과 Ni-rich층이 없는 시편을 서로 같은 횟수에서 비교 한 결과 산화층이 있는 시편이 영구 변형률이 크다는 것을 확인 할 수 있다. 그 횟수가 증가 할수록 영구 변형률이 증가하는 폭 역시 산화층과 Ni-rich층이 있는 시편이 좀 더 크게 변화하는 것을 볼 수 있다. 표면을 연마한 것보다 산화층과 Ni-rich층이 있는 것이 M_s 온도가 3 K 더 낮은 것으로 인해 마르텐사이트변태를 일으키기 위해서는 높은 응력이 필요하다. 이것은 산화층과 Ni-rich층이 있는 경우 산화층과 Ni-rich층이 모재의 탄성 회복력을 저하시켜 초탄성 효과가 저하되며 유사한 결과로 산화층과 Ni-rich층을 제거한 모재에서 초탄성의 약화에 반대되는 다른 기계적 성질을 볼 수 있다[9].

4. 결 론

1. 산화 온도가 증가 할수록 TiO_2 의 구조는 300°C와 400°C에서 비결정질의 형태를 띠었으며

500°C에서는 anatase, 600°C에서는 anatase와 rutile의 혼합된 형태 그리고 700°C에서는 rutile의 형태를 띠었다. Ni-Ti 합금에서 산화층의 활성화 에너지는 TiO_2 가 anatase 또는 rutile 구조를 할 때 모두 51 Kcal/mol로 측정되었다.

2. Ti과 O의 상호 작용에 의하여 모재와 산화물 사이에 Ni 내용물이 증가하며 이것은 혼합형태의 Ni-rich층을 이룬다. 산화의 결과 $B_2 \rightarrow M$ 변형에서 M_s 와 A_s 온도를 감소시키며 cooling에서 $B_2 \rightarrow R \rightarrow M$ 변형에서 두 개의 peak 사이에서 extra peak이 만들어진다.

3. 산화는 초탄성 효과를 악화 시켰으며, Ni 내용물이 증가하는 동안 표면 가까이에서의 변형을 어렵게 만들었다.

사 사

본 연구는 2007년도 홍익대학교 교내 학술 연구조성비의 지원에 의하여 수행 되었습니다.

참고문헌

1. 轟 恒彦 : 金屬, **55** (1984) 2.
2. S. Miyazaki and Otsuka : Acta Metall., **34** (1986) 2045
3. J. Perkins and W. E. Muesing : Metall. Trans., **14A** (1983) 33.
4. T. Todoroki and H. Tamura : J. Jpn. Inst. Met., **50** (1986) 1(in Japanese).
5. 이의호, 이학렬, 황운석, 김광근 : 부식과 방식의 원리, 신광문화사 (2004).
6. M. Nishida, C. M. Wayman : Met. Trans. A, **17** (1986) 1505.
7. S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka : Acta Metall., **34** (1986) 2045.
8. M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki and H. Horikawa : Proc. of the 3rd IUMRS Int. Conf. on Adv. Mats., Tokyo, Japan (1993) 1085-1088.
9. H. C. Lin, S. K. Wu and Y. C. Yen : Proc. of 2nd Pacific Rim Inter. Conf. On Adv. Mat. And Proc., June 1995, edited by K. S. Shin et al. (The Korea Institute of Metals and Materials) 1167.