

## Ti-Ni-B 형상기억합금의 마르텐사이트변태 및 인장변형거동에 미치는 열처리의 영향

이오연·박영구·안행근\*

전북대학교 공과대학 금속공학과

\*전북대학교 공과대학 재료공학과

Effect of Heat Treatment on the Martensitic Transformation  
and Tensile Deformation Behavior in Ti-Ni-B shape Memory Alloy.

O. Y. Lee, Y. K. Park and H. K. Ahn\*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

\*Dept. of Material Engineering, Chonbuk National University

### ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the effect of heat treatments on the martensitic transformation and tensile deformation behavior in Ti-Ni-B alloys with various boron concentration. Three types of heat treatment are given to the specimens; i) solution treatment ii) aging iii) thermo-mechanical treatment. In solution treated specimens, R-phase transition which is related to abnormal increase of electrical resistance prior to martensitic transformation has been formed at a boron content of 0.2at% and the  $M_s$  temperature has been decreased with the increasing of boron content. However, It has not been affected by aging, while that of thermo-mechanically treated specimens has been remarkably increased in the vicinity of recrystallization temperature. The thermo-mechanically treated specimen has showed a good thermal fatigue characteristics, shape memory effect and superelasticity in comparison with the solution treated specimen.

### 1. 서 론

공업이 다양화됨에 따라 기능성재료로서 각광을 받고 있는 형상기억합금이 가전용품에서부터 자동차, 산업기기, 온도센서 및 의료용기구에 이르기까지 다방면에 응용되고 있다. 응용시에는 형상회복

을 일으키는 온도 즉 변태온도를 정확히 알아야 하며, 용도에 따라서는 이 온도를 제어할 필요가 있다. Ti-Ni 합금의 변태온도는 합금조성과 열처리 방법에 크게 의존하며 실용조성 범위(49.5~51.5 at.%atNi)에서는 성분이 0.1at.%의 차이로 작동 온도는 10°C 정도 변화된다. 현재 이 합금의 사용

온도는 대략 60°C 이하이며, 열처리에 의하여 비교적 쉽게 원하는 변태온도를 얻을 수 있다.

그러나 최근 자동차의 냉각장치나 steam trap 등에 응용하고자 시도되면서 100°C 이상의 고온 변태온도를 갖는 Ti-Ni계 형상기억합금의 개발이 요구되고 있다.

이러한 연구의 일환으로서 등원자조성의 Ti-Ni 합금에 Ti 또는 Ni 대신 Co, Cr, Fe, Mn, Al, V 등의 제3원소를 첨가한 3원계 합금의 형상기억효과 및 상변태에 관한 연구가 시도되고 있으나<sup>1, 2)</sup> 이들 합금원소는 변태온도를 저하시킬 뿐 아니라 가공성을 해친다. Ti-Ni 합금에서 Ni의 일부를 보론으로 치환하여 구속시효 하면 변태온도가 상승한다는 보고가 있으나<sup>3)</sup> 지금까지 상변태, 변형거동 및 열피로특성에 미치는 보론의 영향에 관한 연구는 매우 적다.

형상기억합금을 응용할 때 필수적으로 고려해야 될 점은 반복사용으로 인한 형상기억특성의 열화 즉 변태온도와 변형거동의 변화, 회복률 및 회복력의 저하등이다. 이러한 열화현상은 재료의 사용수명을 단축시킬 뿐 아니라 기능의 신뢰성에 대한 문제를 일으킨다. 그러나 이에 관한 연구는 주로 Ti-Ni 2원합금에서 단지 가열과 냉각을 반복하는 단순 열사이클에 의한 변태온도의 변화등에 관한 것이 대부분이며<sup>4)</sup>, 실제 사용조건에 적합하도록 지속적인 반복응력하에서 열사이클 효과를 줄 수 있는 방법인 열피로특성에 관한 연구<sup>5)</sup>는 미흡한 실정이다. 이러한 관점에서 본 연구는 Ti-Ni-B 합금의 상변태, 변형거동에 미치는 열처리의 영향과 열사이클 피로에 의한 변태온도의 변화 및 열화원인을 규명하기 위하여 전기저항측정, 열피로시험, 인장시험 및 투과전자현미경을 이용하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

시료의 용해는 순도 99.8wt.%의 스폰지상 Ti과

99.9wt.%의 전해 Ni 및 99.0wt.%의 입상의 보론을 소정농도로 평량하여 흑연도가니에 층상으로 장입한 후,  $1 \times 10^{-4}$  torr의 진공 고주파유도로서 용해하여 금형에 주입하였다. 본 실험에 사용한 시편의 공칭조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Nominal composition of specimens(at.%)

Elements Specimens	Ti	Ni	B
1	49.9	49.9	0.2
2	49.75	49.75	0.5
3	49.5	49.5	1.0

주괴는 10×30×60mm의 크기로 절단 후 약 820°C에서 열간압연하여 두께 1.1mm 정도의 판상시편을 얻었다. 이 시료로부터 전기저항측정, X-선 회절시험, 열피로, 인장시험 등의 시편을 압연방향으로 절단한 다음 950°C에서 2시간 동안 어닐링한 것을 초기조직으로 하여 i) 용체화처리 ii) 시효처리 iii) 가공열처리의 3종류의 열처리를 행하였다. 용체화처리는 850°C에서 1시간 유지후 급냉하였으며, 시효처리는 용체화 처리한 시편을 300°C~700°C 영역에서 1시간 동안 시효하였다. 가공열처리는 30% 냉간가공한 시편을 300°C~700°C에서 1시간 어닐링한 후 급냉하였다. 시편의 열처리는 산화를 방지하기 위하여 순 Ti판재와 함께 석영관중에 진공봉입(진공도  $3.0 \times 10^{-5}$  torr)하여 소둔하고 얼음물에 석영관을 파괴하면서 소입하였다. 최종 열처리가 완료된 시편은 기계연마 후 HClO<sub>4</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=1:9의 혼합액 중에서 전해 연마하였다.

### 2.2 변태온도 측정

변태온도는 4단자법으로 전기저항을 측정하여 구하였다. 가열 및 냉각속도는 3°C/min로 유지하였으며 상온 이상은 프로그램이 가능한 온도조절기가 부착된 열처리로를 이용하고, 상온 이하의 저온은 액체질소를 넣은 보온병을 사용하였다. 온도변



Ti<sub>49.9</sub>Ni<sub>49.9</sub>B<sub>0.2</sub> 합금의 M<sub>s</sub>는 20°C로서 현저히 저하였다. 이것은 보론이 침입형 고용체를 이루어 격자내에서 내부응력장을 형성시켜 변태시 martensite variants의 계면이동을 어렵게 하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 보론의 첨가량이 증가함에 따라 M<sub>s</sub>는 약간 감소하는 경향을 보이며 Ti<sub>49.5</sub>Ni<sub>49.5</sub>B<sub>1.0</sub> 합금의 M<sub>s</sub>는 5°C로 나타났다. Fig. 1(a)의 등원자조성의 Ti-Ni합금을 제외한 보론이 첨가된 경우에는 냉각시 마르텐사이트변태 이전에 전기저항의 이상증가 현상이 나타났다. 이러한 현상은 냉각시 B2→R→M상의 2단계 변태가 일어나는 동안 R상의 생성에 기인하며<sup>7, 8)</sup> 보론 첨가로 인한 내부응력장의 형성에 의한 현상으로 생각된다.

Photo. 1은 0.2at.%B를 첨가한 합금의 미세조직으로서 Photo. 1(a)에서 A와 B로 표시한 부분의 회절상은 각각 (b)와 (c)에 해당된다. Photo. 1(b)의 회절상에서 1/3(110)B2 spot가 나타나는 것으로 보아 A부분은 R상이며, B부분은 CsCl구조의 B2상이다. 지금까지 제3원소로서 Fe, Al을 첨가할 경우에 냉각시 마르텐사이트변태 이전에 R상이 생성된다는 보고가 있으나<sup>9, 10)</sup> 0.2at.%B를 첨가한 경우에도 R상이 생성됨을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 0.2~1.0at.%B를 첨가한 합금을 용체화처리한 다음 300°C~700°C에서 1시간 시효한 시편의 M<sub>s</sub>에 미치는 시효온도의 영향을 종합하여 나타낸 것으로써 보론농도에 관계없이 시효온도가 상승함에 따라 M<sub>s</sub>는 약간 증가하는 경향을 보인다. 그러나 시효온도의 변화에 따라 전기저항-온도곡선의 형태가 변하지 않는 것으로 보아 시효에 의한 내부구조의 변화는 거의 없는 것으로 생각되며 특이한 변태거동은 나타나지 않았다. 이것은 Ti-50Ni(at%)합금의 M<sub>s</sub>온도가 시효처리에 의해 큰 변화가 없는 것과 동일하며 시효시 어떠한 시효석출물도 생성되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 고온시효의 경우 약간의 M<sub>s</sub>의 증가는 공공농도와 관계가 있을 것으로 추측된다.

Fig. 3은 0.2at.%B를 첨가한 합금을 가공열처리

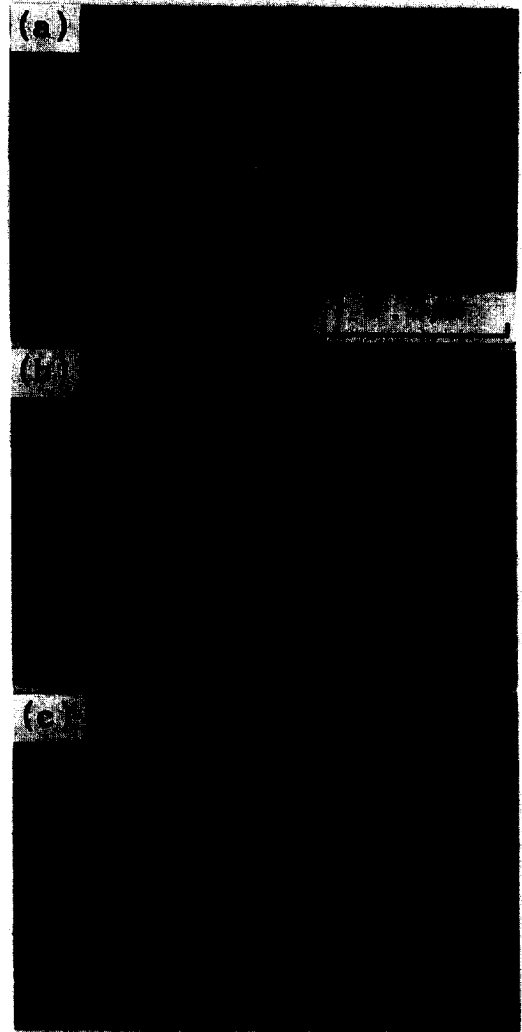


Photo. 1 Transmission electron micrograph showing R phases and the corresponding diffraction patterns of the solution treated Ti<sub>49.9</sub>Ni<sub>49.9</sub>B<sub>0.2</sub> alloy.

한 경우의 전기저항-온도곡선으로써 어닐링온도가 상승함에 따라 M<sub>s</sub>가 상승하며 곡선의 형태도 현저하게 변화하고 있다. 또한 0.5, 1.0at.%B를 첨가한 경우도 이와 유사한 거동을 보였다. Fig. 3(a)와 (b)에서는 냉간가공시 도입된 전위에 의해 M<sub>s</sub>가 저하하며, 용체화처리한 경우에 비하여 변태온도범위  $\Delta T(A-M_s)$ 가 넓어지고 있다. 그러나 어닐

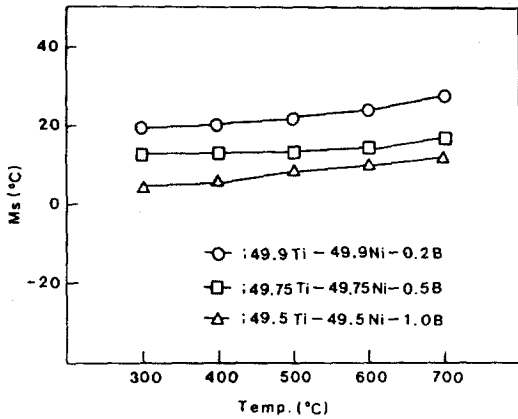


Fig. 2 Effect of aging temperatures on the  $M_s$  of Ti-Ni-B alloys.

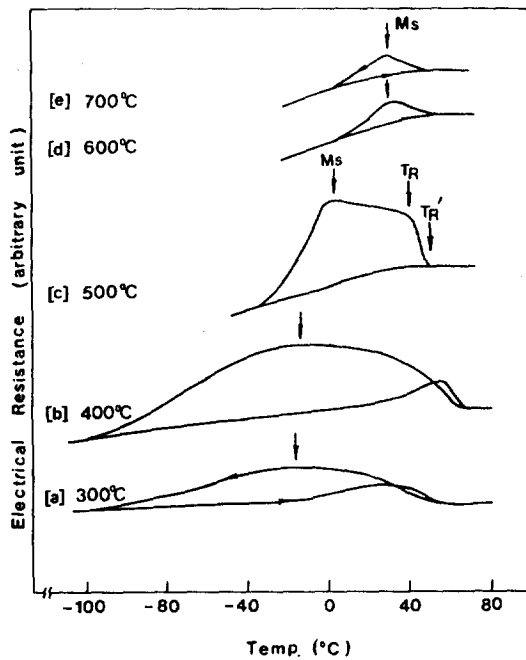


Fig. 3 Effect of annealing temperatures on the electrical resistance-temperature curves of the thermo-mechanically treated  $Ti_{49}Ni_{49}B_{0.2}$  alloy.

링온도가 상승함에 따라  $M_s$ 가 증가하지만 600°C 이상에서는 거의 일정하였다. 여기서  $M_s$ 에 영향을 미치는 인자는 전위, 결정립의 크기 및 공공농도등을 생각할 수 있다.<sup>11)</sup> 어닐링온도가 상승함에 따라

냉간가공시 도입된 전위의 소멸과 결정립의 성장으로 마르텐사이트변태가 용이하여  $M_s$ 는 증가한다. 또한 시편은 어닐링 후 급냉하므로 고온어닐링시 공공농도의 증가가 예측되며, 이러한 공공의 증가는 모상의 안정성을 감소시켜  $M_s$ 의 상승을 가져오나 전위에 의한 영향이 가장 클 것으로 사료된다. 특히 500°C에서 어닐링한 경우는 commensurate 상이 나타나기 시작하는 온도인  $T_R$ 점이 명확히 나타나고 있다. Fig. 3(c)의 곡선에서 전기저항치의 상승과 감소는 내부응력의 증감에 기인한다. 즉 B2 모상에서 냉각시 incommensurate 상( $T'_R$ ), commensurate 상( $T_R$ )이 형성됨에 따라 internal friction에 의한 내부응력의 증가로 전기저항이 상승하게 되고,  $M_s$ 점에 도달하게 되면 마르텐사이트의 생성으로 내부응력이 완화되어 전기저항이 감소하게 된다.

Fig. 4는  $M_s$ 에 미치는 보론농도와 어닐링온도의 영향을 나타낸 것으로써 어닐링온도가 높아짐에 따라  $M_s$ 가 상승하지만, 600°C 이상에서는 거의 변화

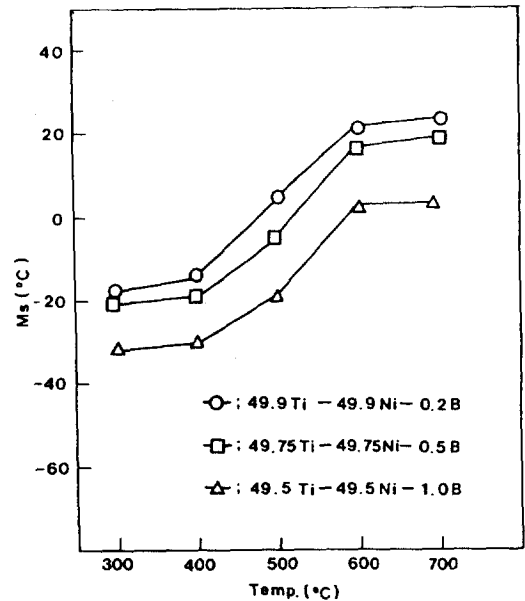


Fig. 4 Effect of annealing temperatures on the  $M_s$  of the thermo-mechanically treated Ti-Ni-B alloys.

되지 않았다. 이것은 가공열처리시 도입된 전위가 소멸되고 재결정이 이루어짐으로써 이 온도 이상에서는  $M_s$  온도에 거의 영향을 미치지 않기 때문이다.<sup>12)</sup>

### 3.2 변태온도의 변화에 미치는 열피로의 영향

Fig. 5는 0.5at.%B를 첨가한 합금을 용체화처리한 다음  $N=1\sim 1000$ 회의 열피로시험 후의 전기저항-온도곡선으로 incommensurate상의 변태시작 온도( $T_R'$ )는 열사이클 수가 증가해도 거의 변하지 않으나,  $M_s$ 는 저하되며  $\Delta T(M_s\sim M_f)$ 의 증가와 함께 곡선의 면적이 현저히 증가하고 있다. 한편 500°C에서 시효한 경우도 용체화처리한 경우와 같은 변태거동을 나타냈다. 이것은 용체화처리나 시효처리가 열사이클에 대한 안전성이 작다는 것을 의미하며 열사이클 피로시 전위의 도입이 용이해지기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 두 경우 모두  $T_R'$ 는 열사이클 수의 증가에 따라 거의 변화가 없

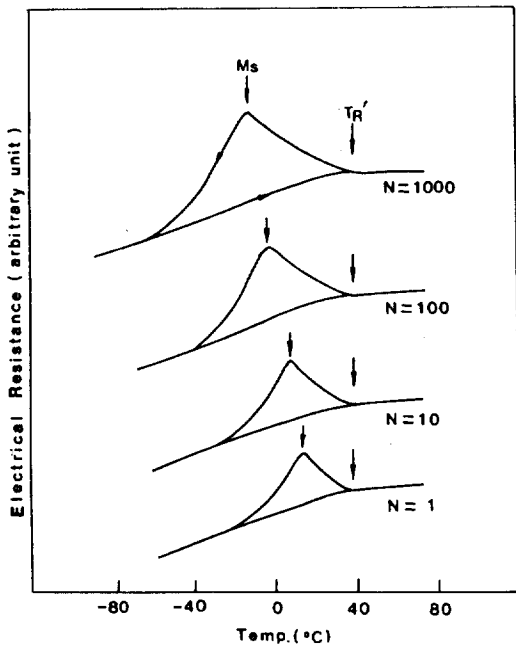


Fig. 5 Effect of thermal fatigue cycling on the electrical resistance-temperature curves of the solution treated  $Ti_{49.75}Ni_{49.75}B_{0.5}$  alloy.

는 것으로 관찰되었는데, 이것은 100회의 열사이클에서  $T_R'$ 의 변화가 없다는 Miyazaki등의 보고와 일치한다.<sup>4)</sup>

한편 가공열처리한 경우는 Fig. 6과 같이 열피로 회수에 관계없이 전기저항-온도곡선의 형태나 변태온도의 변화가 거의 없다. 이것은 냉간가공후 저온어닐링시 열적으로 재배열된 전위가 이미 존재하므로 열피로시 추가적인 전위의 도입을 어렵게 하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 7은 열처리를 달리한 등조성의 Ti-Ni합금에 각각 0.2~1.0at.%B를 첨가한 합금의  $M_s$ 에 미치는 열사이클피로의 영향을 나타낸 것이다. 각 조성 모두 가공열처리한 시료가 용체화처리나 시효처리한 경우와 달리  $M_s$ 가 거의 일정한 것으로 보아 열피로에 대한 변태온도의 안전성이 우수하다는 결과를 보여준다.

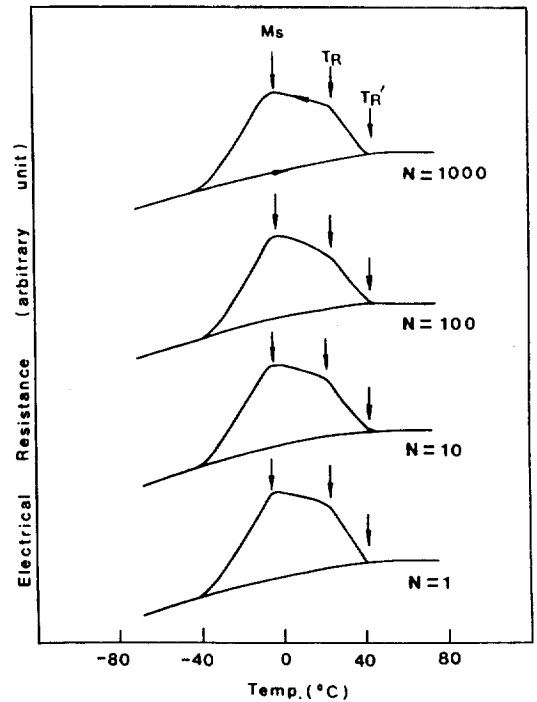


Fig. 6 Effect of thermal fatigue cycling on the electrical resistance-temperature curves of the thermo-mechanically treated  $Ti_{49.75}Ni_{49.75}B_{0.5}$  alloy.

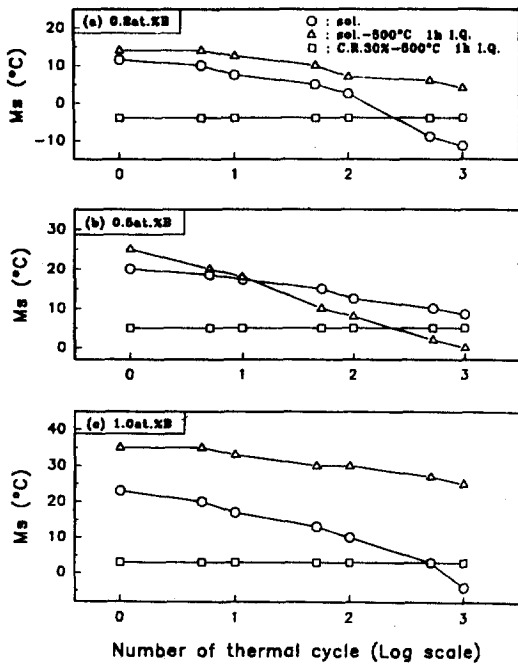


Fig. 7 Effect of thermal fatigue cycling on the  $M_s$  temperature of Ti-Ni-B alloys.

### 3. 3 열피로에 의한 미세조직의 변화

Photo. 2는 용체화처리한  $Ti_{49.9}Ni_{49.9}B_{0.2}$  합금에 대한 열피로시험 전후의 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. Photo. 2(a)의 열피로를 받지 않은 시편은 판상의 마르텐사이트내에 직선상의 등간격으로 배열된 내부쌍정이 존재하나, 1000회의 열사이클 피로를 받은 시편은 쌍정경계가 불분명해지며 고밀도의 전위가 도입된 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5 및 7의 용체화처리한 합금의  $M_s$ 온도가 열사이클 피로 회수의 증가에 따라 감소하는 것과 일치하고 있다.

Photo. 3은 가공열처리한  $Ti_{49.9}Ni_{49.9}B_{0.2}$  합금의 미세조직으로서 열피로시험 전후의 조직변화는 거의 없으며, 두 시편 모두 많은 전위가 존재하여 열피로시 부가적인 전위의 도입을 억제하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 가공열처리한 시편의 미세구조가 1000회의 열사이클 피로를 받은 후에도 거의 변화가 없다는 것은 Fig. 6에서 알 수 있듯이 전기저항-온도곡선의 형태 및 변태온도가

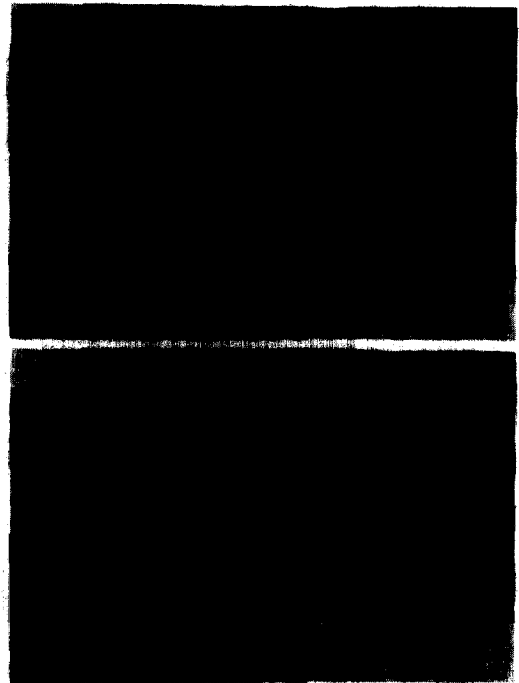


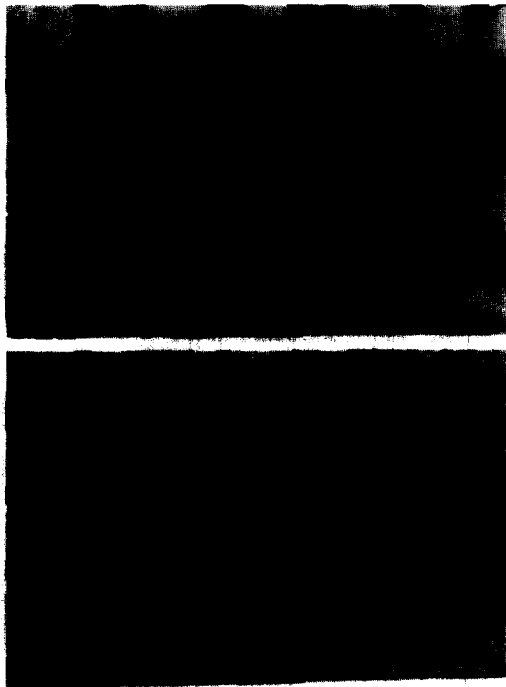
Photo. 2 Transmission electron micrographs showing thermal fatigue cycling effect of the solution treated  $Ti_{49.9}Ni_{49.9}B_{0.2}$  alloy.

(a) N=0 (b) N=1000

열사이클피로에 의해 변화되지 않았던 사실과 부합된다. 따라서 반복사용에 의한 변태온도의 변화요인은 열피로시 생성되는 전위의 도입에 의한 현상이며, 공업적으로 이용할 때 기지내에 열적으로 재배열된 상태의 전위를 만들어 주므로써 기능열화를 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

### 3. 4 인장변형거동에 미치는 가공열처리의 영향

형상기억합금에서 초탄성을 이용하는 경우에는 하중에 의해 변형된 량이 하중제거와 함께 100%의 형상회복율이 얻어지는 것이 바람직하므로 합금의 강도 뿐만아니라 슬립의 임계응력을 높게하는 것이 유리하다. 형상기억효과와 초탄성에 미치는 열처리의 영향을 조사하기 위하여 49.5Ti-49.5Ni-0.5B(at.%)합금을 용체화처리 및 가공열처리하여

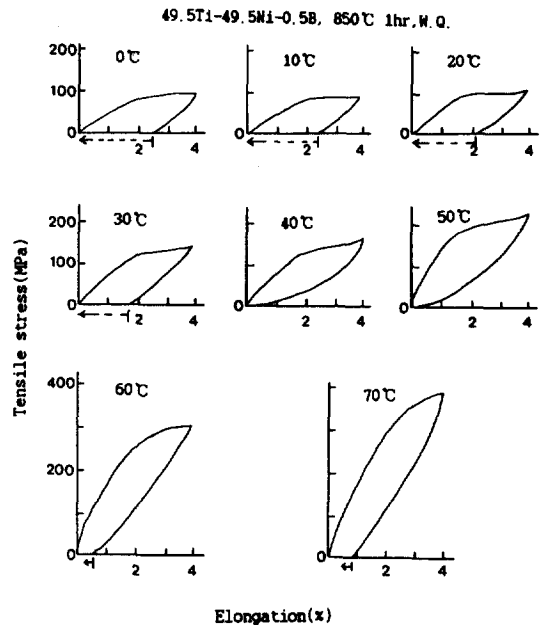


**Photo. 3** Transmission electron micrographs showing thermal fatigue cycling effect of the thermo-mechanically treated  $Ti_{49}Ni_{49}B_2$  alloy.

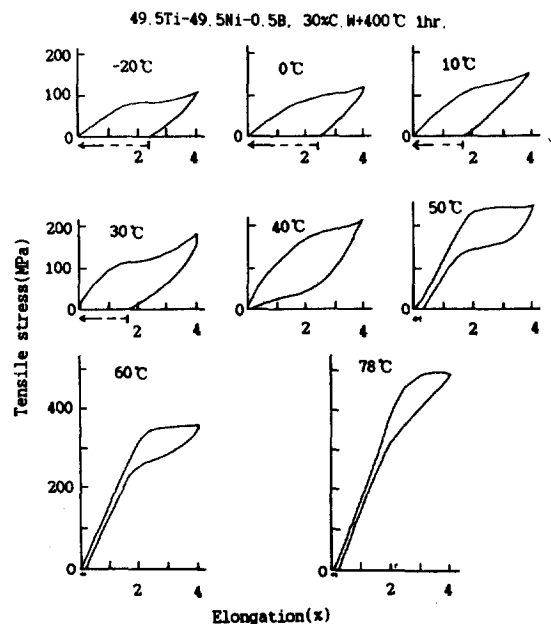
(a) N=0                      (b) N=1000

각종 온도에서 인장실험하였다. 인장시험은 4% 변형이 될 때까지 인장한 후 하중을 제거하고 잔류변형이 남게되는 경우는  $A_1$ 점 이상으로 가열하여 형상회복능도 조사하였다.

Fig. 8은 850°C에서 용체화처리한 경우의 응력-변형률 곡선으로서 30°C 이하에서는 1.5~2.5%의 잔류변형이 남아 있지만,  $A_1$ 점 이상으로 가열하면 변형이 소실되는 완전한 형상기억효과를 나타내었다. 40~50°C 온도범위에서는 하중제거와 함께 변형이 회복되는 완전한 초탄성을 나타내며 60°C에서는 0.5% 정도의 잔류변형이 존재하였다. 60°C 및 70°C에서 항복응력은 각각 280MPa, 340MPa를 나타냈다. Fig. 9는 30% 냉간압연 후 400°C에서 저온소둔(가공열처리)한 시편의 인장시험 결과



**Fig. 8** Stress-strain curves of the solution treated  $Ti_{49}Ni_{49}B_5$ (at.%) alloy.



**Fig. 9** Stress-strain curves of the thermo-mechanically treated  $Ti_{49}Ni_{49}B_5$ (at.%) alloy.



로서 인장온도 50°C 이상에서는 하중을 제거하여도 잔류변형이 존재한다. 그러나 용체화처리한 경우에 비하여 그 양이 현저히 작으며, 78°C에서의 항복응력은 480Mpa로서 초탄성 특성이 현저히 개선됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

등원자조성의 Ti-Ni 합금에 보론을 첨가한 Ti-Ni-B계 형상기억합금의 변태거동, 열피로특성 및 인장변형거동에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 등원자조성의 Ti-Ni 합금에 0.2, 0.5 및 1.0at.%B를 첨가한 경우에 보론량이 증가함에 따라  $M_s$ 는 저하하며 냉각시 마르텐사이트변태 이전에 전기저항의 이상증가를 일으키는 R상변태가 나타난다.

2)  $M_s$ 는 시효온도에 거의 영향을 받지 않으며 냉간가공 후 저온어닐링한 것은 어닐링온도가 상승함에 따라 증가하나 600°C 이상에서는 거의 일정하다.

3) 열피로특성은 보론량에 관계없이 용체화처리나 시효처리한 경우에 비하여 냉간가공 후 500°C에서 어닐링한 경우가 가장 우수하다.

4) 0.5at.%B 첨가합금에서 용체화처리재는 초탄성 및 형상기억효과가 좋지 않으나 가공열처리재는 495Mpa에서도 잔류변형은 약 0.1%로서 초탄성 및 형상기억효과가 현저하게 개선된다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Honma, Y. Shugo and M. Matasumoto : Bulletin of Res. Inst. Min. Dress., Tohoku Univ., 28(1972)209.
2. T. Honma, M. Matsumoto, Y. Sugo, M. Nishida and I. Yamazaki : Proc. 4th. Int. Conf. on Titanium, 2(1980)1455.
3. 신명철, 지광구, 정영훈, 이규환, 송근용 : "형상기억합금 개발에 관한 연구보고서", 한국과학기술원, 1988.
4. S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka : Acta Metall., 34(1986)2045.
5. 李炳澤, 南官廷, 李五演, 千炳善 : 大韓金屬學會誌, 26(1988)217
6. A. Guka : Metals Handbook, 9th. Ed. ASM. 8(1985)133.
7. H. C. Ring and R. Kaplov : Metall. Trans., 11A(1980)77.
8. C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamonn and C. M. Wayman : Philos. Mag., 47 (1983)31.
9. C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman : Philos. Mag., 47 (1983)9.
10. C. M. Hwang and C. M. Wayman : Scr. Metall. 17(1983)385.
11. J. Perkins : Metall. Trans., 13(1982)1367.
12. 佐分利敏雄, 稔野宗次, 西本泰憲, 鐵谷 誠 : 鐵と鋼, 第72年(1986)571.