

연소합성에 의한 NiTi형상기억 합금의 제조

손인진 · 김학신

전북대학교 재료공학과

A Manufacturing of NiTi Shape Memory Alloy by Combustion Synthesis

I. J. Shon, H. S. Kim

Department of Materials Engineering, Chonbuk National University Chonju,
 Chonbuk 560-756

ABSTRACT

The effects of heating rate on the combustion temperature, the ignition temperature, the microstructure and the shape memory ability of products formed by combustion were investigated.

The ignition temperature decreased with increasing heating rate. Combustion temperature and ΔT (difference temperature between the ignition temperature and the combustion temperature) increased with increasing heating rate. The grain size of the product increased with increasing heating rate. Combustion synthesis did not completely occur below the heating rate of 10°C/min. NiTi intermetallic compound was completely formed at the heating rate of 600°C/min and the product by combustion method had a good shape memory effect.

1. 서 론

형상기억의 성질을 나타내는 재료는 여러 종류가 있지만 현재 실용화되고 있는 NiTi계 형상기억 합금은 보통 고주파 진공 용해법으로 제조하고 있다¹⁾. 이 합금의 마르텐사이트 변태온도는 Ni의 함유량이 0.1% 변화에 10°C 이상으로 크게 변화가 되므로²⁾ 용해시 조성제어가 중요하다. 그런데 기존의 진공용해 방법으로는 Ti와 Ni의 용점차이가 크고 Ti는 산화되기 쉽기 때문에 목

표하는 조성과 균질한 재료를 얻기 힘들다. 또한 용해시 많은 에너지와 시간이 소비되는 단점이 있다.

연소합성(Self-Propagating High Temperature Synthesis or Combustion Synthesis)은 화합물의 구성원소간의 높은 생성열로 일단 점화되면 몇초내에 매우 높은 온도를 얻을수 있으므로 고상상태에서 화합물을 합성할 수 있는 새로운 제조방법으로써 이 방법은 다음과 같은 장점들이 있다. 첫째는 생성물이 몇초내에 형성이 되고 고온가열로가 필요

하지 않기 때문에 높은 온도에서 장시간 가열해야 하는 기존의 소결방법이나 진공용해 방법에 비해서 많은 에너지와 시간을 절약할 수 있기 때문에 경제적인 방법이다.³⁾ 둘째는 생성물이 형성되는 동안 생성열에 의해 매우 높은 온도로 상승하기 때문에 불순물들이 휘발될 수 있어서 높은 순도의 생성물을 얻을 수 있다⁴⁾. Ni와 Ti분말로부터 NiTi 생성시 발생하는 생성열은 67.7KJ/mol. 정도로 매우 높기 때문에⁵⁾ 연소합성 방법으로 제조할 수 있으므로 위와 같은 단점들을 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 연소합성시 생성물의 미세조직, 점화온도 및 연소온도에 미치는 가열속도의 영향을 체계적으로 조사 및 실험함으로써 NiTi 형상기억 합금의 제조에 관한 자료를 제시하고 연소합성으로 제조된 시편의 형상기억 특성을 조사 및 연구하고자 한다.

2. 실험방법

분말의 평균 크기가 약 $4\sim 7\mu\text{m}$ 인 Ni(순도 99%)와 -400mesh인 Ti(순도 99.5%)를 미국 Cerac 회사로부터 구입하여 Ni와 Ti의 입자형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 사진 1에 나타내었다. 화학적 조성의 편석을 줄이기 위해서 한 시편에 해당하는 7g의 분말을 Ni와 Ti원자비가 1:1이 되도록 평량한 후, 회전속도 500 (r.p.m)인 모터에 연결된 twin shell에 넣고 10분 동안 혼합시켰다. 혼합분말을 직경 16mm인 초경 합금다이에 넣고 프레스로 약 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가해서 성형하였다. 성형한 시료의 green density는 이론밀도 $6.45\text{g}/\text{cm}^3$ ⁶⁾의 약 60%이었다. 연소합성은 Ni와 Ti원자의 상호확산에 의해서 이루어지고 Ti는 쉽게 산화되기 때문에 가열속도가 점화온도, 연소온도 및 미세조직에 영향을 크게 미칠 것이므로 그 영향을 조사하고자 한다. 성형된 시편을 자동 프로그래밍 온도조절기로 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 $600^\circ\text{C}/\text{min}$ 사이의 여러가열 속

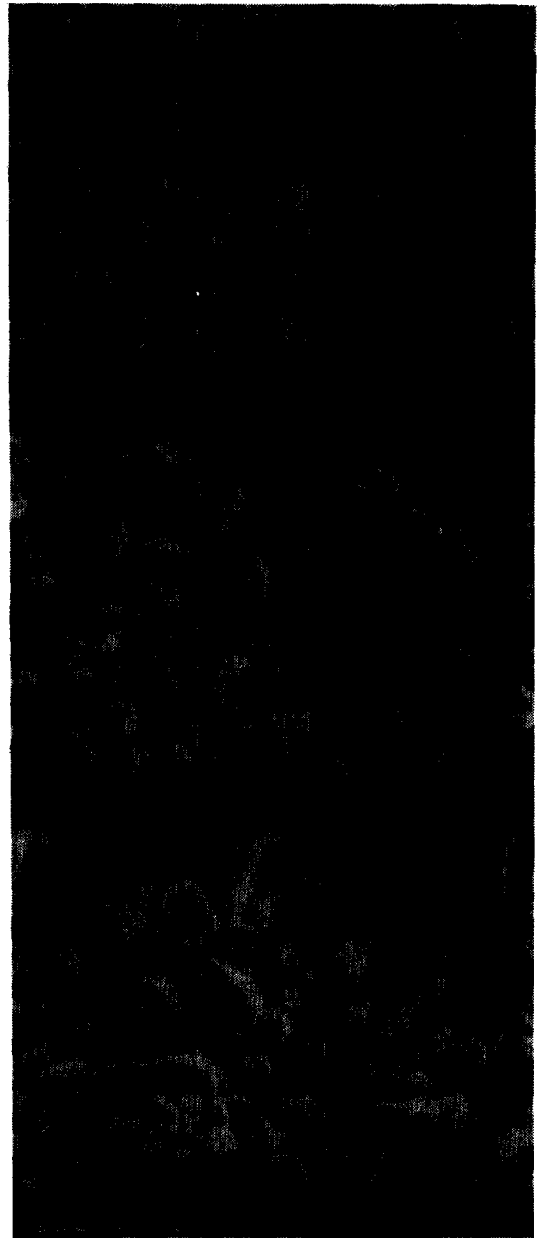


Photo. 1 SEM of powder nickel, titanium and the mixture of them.

도로 이용하여 10^{-4}torr 진공상태로 가열해서 연소합성 한다. 시편의 온도는 시편의 한 부분을 드릴로 직경 1.5mm 구멍을 만들어 Pt/Pt-13% Rh 열전대를 부착한 후 가열로 안에 넣었으며,

연소반응시 1초내에 600°C 정도로 증가하므로 온도를 정확하게 측정할 수 있는 정밀한 기록계 (일본 TOA model FBR-252A)를 사용하여 측정하였다. 연소합성한 모든 시편의 조직은 부식액(85% H₂+10% HF+5% HNO₃)으로 부식시킨 후 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하고 결정상은 Cu K α X-선회절시험으로 조사 연구하였다. 600°C/min로 가열해서 합성한 시료를 10⁻³ torr 진공에서 900°C로 가열해서 30분간 유지시킨 후 곧 바로 열간압연 하였다. 이 시편의 마르텐사이트 변태 온도와 역변태 온도를 시차열분석기로 측정하였으며 형상기억 효과도 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림1은 전형적인 Ni+Ti=NiTi 반응에 대한 온도-시간 곡선을 나타낸 것이다. 시편을 가열함에 따라 Ni+Ti=NiTi 반응은 점화온도(T_{ig})에서부터 시작해서 시편의 온도는 발열 반응으로 매우 짧은 시간내에 급격히 증가한다. 최고 높은 온도를 연소온도(T_c)라 하고 연소온도는 NiTi의 용융온도보다 높기 때문에 액상이 얻어지고, 액상 생성물은 NiTi 금속간화합물이 결정화 되는 온도(T_{cr})까지 급격히 냉각된다. 액상에서 고상으로 결정화될 때 잠열때문에 온도-시간 곡선에서 완만한 단계가

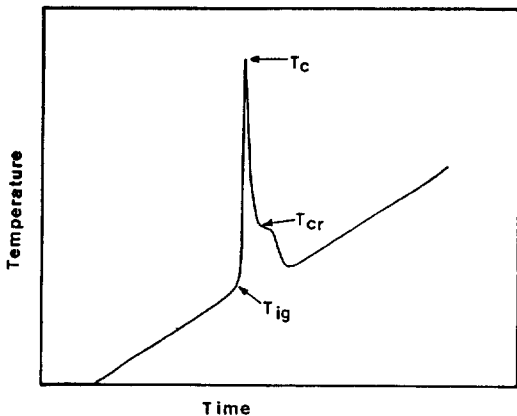


Fig. 1 Enthalpy-temperature curves of reactants and product.

생긴 후 시편의 온도는 로내의 온도로 냉각된다. 그림 2는 온도에 따른 반응물과 생성물의 엔탈피 변화를 도식적으로 나타낸 것이다. 점화온도(T_{ig})에서 화합물 형성에 따른 엔탈피 $\Delta H_f(T_{ig})$ 는 단열 상태에서 다음과 같은 식에 의해 생성물을 단열 연소온도(T_a)까지 증가시킨다.

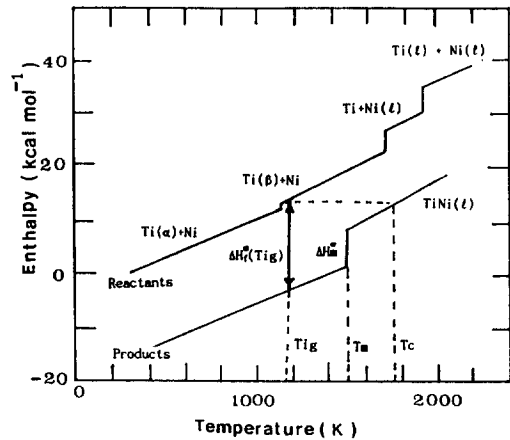


Fig. 2 Variation of ignition temperature(T_{ig}), and adiabatic combustion temperature (T_a) with the heating rate(°C/min).

$$-\Delta H_f^0(T_{ig}) = \int_{T_{ig}}^{T_m} C_{p(s,p)} + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_a} C_{p(l,p)} dT$$

여기서 T_m은 NiTi 합금의 용융온도이고, ΔH_m 은 NiTi합금의 용융열이며, C_{p(s,p)}와 C_{p(l,p)}는 각각 NiTi 합금 고상과 액상의 비열이다. 여러가지 열역학 자료로부터⁷⁾ 단열온도(T_a)를 계산하여 그림3에 나타내었다. 또 가열속도가 점화온도(T_{ig}), 연소온도(T_c) 및 발열반응에 대한 온도증가 ΔT 에 미치는 영향을 그림3과 4에 나타내었다. 그림들에서 관찰할 수 있듯이 가열속도가 증가할수록 점화온도는 낮아지고, 연소온도와 ΔT 는 커졌다. 이러한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. Ti와 O₂와 친화력이 매우 강해서 매우 낮은 산소 압력하에서도 쉽게 산화되어 TiO₂를 형성한다⁸⁾. 따라서 가열속도에 따른 X-선회절 도형을 나타낸 그림 5에서도 볼 수 있듯이 2°C/min의 느린 가열속도에서는

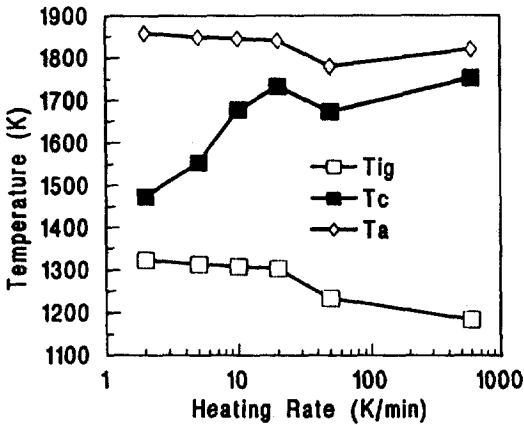


Fig. 3 Variation of ignition temperature (T_{ig}), combustion temperature (T_c) and adiabatic combustion temperature (T_a) with the heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

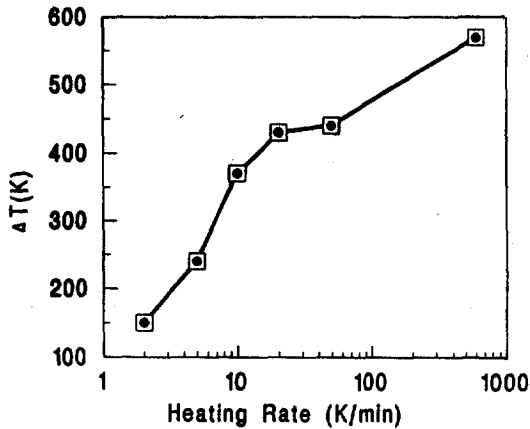


Fig. 4 Effect of the heating rate on the temperature rise (ΔT) in observed exothermic peaks.

Rutile형 TiO_2 산화물이 관찰되고 있다. 가열속도가 낮을수록 쉽게 형성된 TiO_2 산화물이 Ni와 Ti가 서로 상호 확산하는 것을 방해하므로 NiTi 금속간화합물이 형성되는 것을 저지 시키기 때문에 점화온도가 올라간다고 사료된다. 또한 TiO_2 산화물의 형성으로 Ni와 Ti원자의 상호확산을 억제시킬뿐만 아니라 반응해야 할 Ti량이 부족하여서 발열량이 작기 때문에 연소온도와 ΔT 는 가열속도가 느릴수록 작아진다고 사료된다. 그림

5에서 관찰할 수 있듯이 초기 성형한 시료는 Ni와 Ti 회절 피크만 나타내고 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 가열속도로 가열한 시료는 반응하지 않은 Ni, Ti 그리고 TiO_2 , Ti_2Ni , TiNi상이 혼재되어 나타내고 있으며, 또 가열속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서는 대부분 TiNi상이며 약간의 반응하지 않은 Ni와 TiO_2 , Ti_2Ni 상이 나타나고 있고, $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 전부 TiNi상만이 나타나고 있다. 사진2는 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 가열속도로 가열한 시편의 주사전자현미경 사진으로 EDAX로 분석한 결과, A와 B부분은 각각 반응하지 않은 Ni와 Ti를 나타내고 비교적 밝게 나타내고 있는 부분 C는 Ti_2Ni 상이며 수지상 조직처럼 보이는

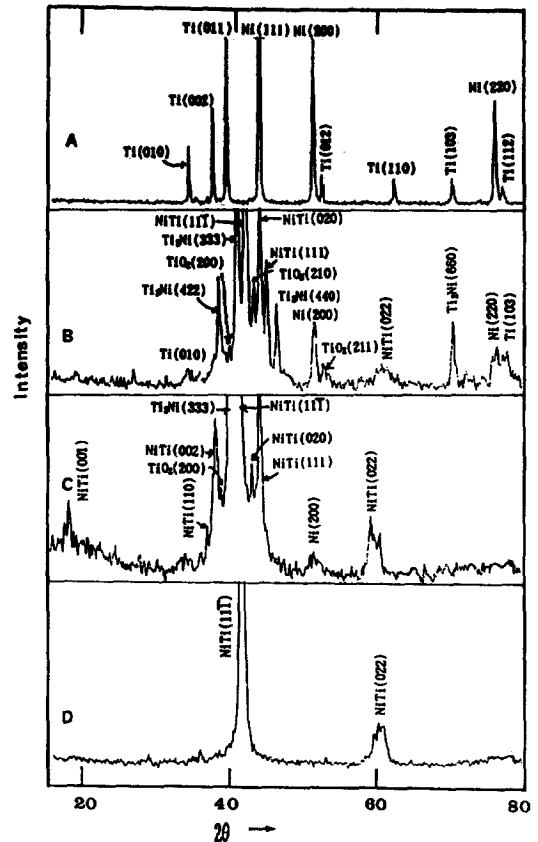


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of compact specimen and the combustion-synthesized TiNi with heating rate.
A : Compact specimen B : $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
C : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, D : $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Photo. 2 SEM of products formed of the heating rate of 2°C/min.
A : Ni, B : Ti, C : Ti₂Ni, D : TiNi

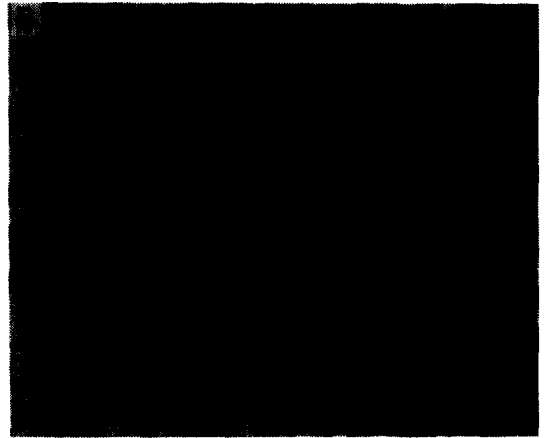


Photo. 3 Optical microstructures of products formed of the heating rate of (A) 10°C/min and (B) 600°C/min.

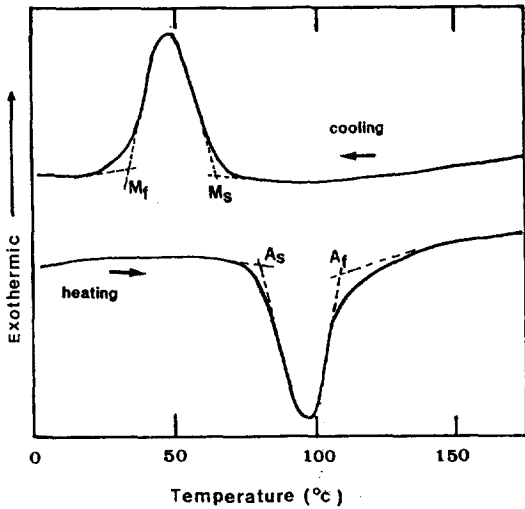


Fig. 6 DSC curves of TiNi alloy prepared by combustion synthesis with the heating rate of 600°C/min and the following hot working.

부분 D는 TiNi상을 나타낸다. 사진3은 10°C/min (A)와 600°C/min(B) 가열속도로 가열한 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 결정입계는 NiTi 합금의 주조직의 전형적인 세포구조를 나타내고 있다⁹⁾. 결정립의 크기는 600°C/min 가열속도로 가열한 시편이 10°C/min로 가열한 시편보다 크게 나타나고 있다. 이것은 가열속도가 빠를수록 TiO₂ 형성이 어려워져서 발열량이 증대되어 연소온도가 더 높게 상승되기 때문에 사료된다. 그림 6은 600°C/min 가열속도로 가열해서 형성된 시료를 열간압연 후 시차열분석 실험의 결과이다. Ms는 약 60°C 이

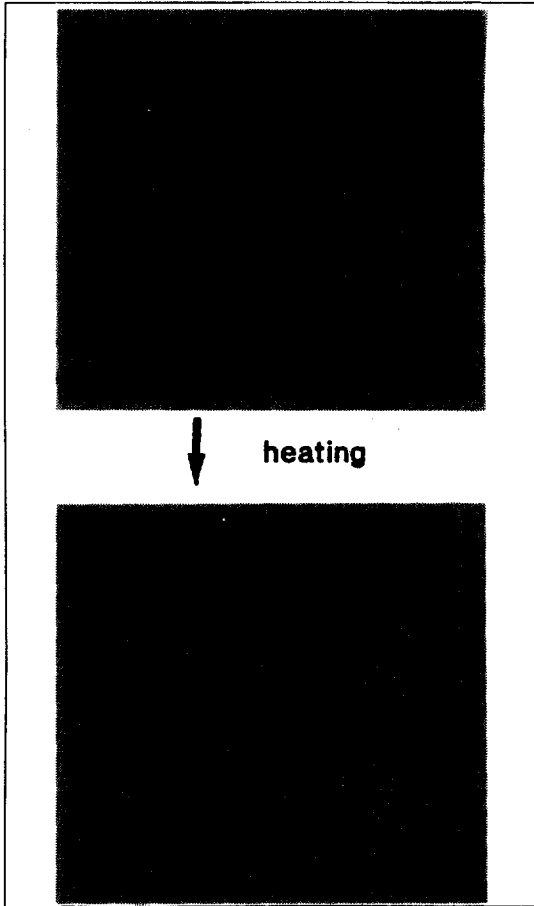


Photo. 4 Macroscopic shape showing complete shape memory.

(A) deformed at room temperature
(B) heated to 150°C

고 M_s 는 약 40°C이었으며, A_s 는 80°C이고 A_f 는 110이었다. 이 변태온도는 기존의 용해 방법으로 제조한 시편의 온도와 거의 비슷하였다¹⁰⁾. 사진 4는 연소합성한 시료를 열간압연 후 형상기억능을 조사한 결과이다. 상온에서 시편을 U형태로 변형시킨 후 (A) 150°C로 가열했을때 원래의 판상 형상(B)을 완전하게 기억하는 형상기억능은 매우 우수하였다. 이와같은 형상기억능은 저온의 마르텐사이트상에 응력을 가하면 완화구조를 갖는 R상 마르텐사이트가 형성되고이 조직을 역

변태완료온도 이상으로 가열하면 가역적 열탄성 변태가 이루어져서 모상 B₂로 되기 때문이다¹¹⁾. 연소합성에 의해 형상기억 효과가 좋은 NiTi화합물을 제조할 수 있어서 이 방법은 에너지와 시간을 절약하는 새로운 제조법으로 기대된다.

4. 결 론

NiTi 형상기억 합금의 연소온도, ΔT (점화온도와 연소온도차이), 점화온도, 미세조직에 미치는 가열속도 및 형상기억 특성을 조사 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가열속도가 빠를수록 점화온도는 낮았으며, 연소온도와 ΔT (점화온도와 연소온도차이)는 커졌다.
- 2) 2°C/min 가열속도로 가열한 시료에 대한 전자현미경 조직은 반응하지 않은 Ni, Ti와 TiO₂, Ti₂Ni, TiNi상이 혼재되어 있으며, 600°C/min에서는 TiNi상만이 존재하였다.
- 3) 생성상의 결정립의 크기는 가열속도가 빠를수록 증대되었다.
- 4) 600°C/min 가열속도를 가열해서 합성된 시료를 열간압연한 시편의 형상기억 효과는 매우 우수하였다.

후 기

이 연구는 1994년도 연암문화 재단 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

參 考 文 獻

1. C. M. Wayman : Proceedings of ICOMAT. The Japan Institute of Metals (1986) 645
2. 本間敏夫, 武井廣見 : 日本金屬學會誌. 39(1975) 175

3. Z. A. Munir and J. B. Holt : Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, VCH Publishers (1990) 1
4. B. Manley, J. B. Holt and Z. A. Munir : Mater. Sci. Res., 16 (1984) 303
5. H. C. YI, J. J. Moore : Journal of Materials Science 24 (1989) 3449
6. Minoru Otaguchi and Tadashi Oie : J. Japan Inst. Metals. Vol.54. No.2 (1990) 214
7. O. Knacke, O.Kubaschewski and K.Hesselmann : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991) 1480
8. H. C. YI, and J. J. Moore : Journal of Materials Science 24 (1989) 3456
9. 이오연 : 충남대학교 대학원 금속공학과 박사 학위 논문 8 (1989) 90
10. D. N. Abujudom, P. E. Thoma and S. Fariabi : Proceedings of ICOMAT, Trans Tech Publications Ltd (1989) 565
11. S. Miyazaki and C. M. Wayman : Proceedings of ICOMAT. The Japan Institute of Metals (1986) 665