

NITINOL 형상기억합금의 열적/기계적 특성 평가

윤성호* (금오공과대학교 기계공학부), Sridhar Krishnan (Dept. of Aero. & Astro. Eng., Univ. of Illinois at Urbana-Champaign), Scott R. White (Dept. of Aero. & Astro. Eng., Univ. of Illinois at Urbana-Champaign)

Evaluation of Thermomechanical Characteristics of NITINOL Shape Memory Alloy

Sungho Yoon (School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Univ. of Tech.), Sridhar Krishnan (Dept. of Aero. & Astro. Eng., Univ. of Illinois at Urbana-Champaign), Scott R. White (Dept. of Aero. & Astro. Eng., Univ. of Illinois at Urbana-Champaign)

ABSTRACT

The thermomechanical characteristics of NITINOL shape memory alloy were evaluated using DSC with small samples and DMA with three-point bending specimens. The shape memory alloy of 54.4Ni/45.5Ti wt % was used so that the austenite finish temperature was in the range of 50~100°C. Two types of sample were tested in the experiments corresponding to as-received and annealed conditions. Simple beam bending theory was used to calculate the dynamic moduli of the shape memory alloy. According to the results, a large discrepancy in transformation temperatures was found between DSC and DMA techniques. Annealing treatment was found to suppress the R-phase transformation during cooling and the secondary plateau in the austenite transformation. Such a heat treatment was also significantly influenced to raise the transformation temperatures and the moduli of the shape memory alloy.

Key Words : Thermomechanical characteristics (열적/기계적 특성), Shape memory alloy (형상기억합금), Austenite transformation (오스테나이트 변환), Annealing treatment (풀림 처리)

1. 서론

일반 금속재가 나타내지 못하는 형상기억효과와 조인성 등의 특성을 갖는 형상기억합금을 항공우주, 자동차, 전자, 의공학 등의 산업 분야에 응용하려는 많은 연구가 행해져 왔다. 일반적으로 형상기억합금은 규정된 온도보다 낮은 온도에서 큰 하중을 받으면 형상기억합금에 큰 변형률이 발생하며 하중을 제거하더라도 형성된 변형률은 그대로 남게 되지만 일정 이상의 온도를 가하면 형상기억합금에 형성된 변형률은 없어지고 원래의 형상으로 복귀한다. 이러한 특성을 형상기억효과라 한다. 또한 규정된 온도 이상에서 형상기억합금에 큰 하중을 작용시키면 큰 변형률이 발생하지만 그 후 하중을 제거하게 되면 원래의 형상으로 복귀한다. 이러한 특성을 초탄성이라 한다. 이들은 형상기억합금 자체가 갖는 고유한 특성으로서 그림 1과 같이 외부에서 작용된 하중과 온

도 등에 따라 상변환이 달라지기 때문이다. 이러한 형상기억합금을 구조물에 효율적으로 응용하기 위해서는 이들 특성에 대한 명확한 이해가 필요할 뿐만 아니라 하중과 온도에 따른 열적/기계적 특성이 정량적으로 평가되어야 한다. 그러나 하중과 온도 등의 영향을 고려한 일반화된 형상기억합금의 특성을 평가하기는 쉽지 않은 실정이다.

Cross 등은 마르텐사이트 변환 종료온도인 M_f 보다 낮은 온도에서 오스테나이트 변환 종료온도인 A_f 보다 높은 온도까지 온도를 변화시키며 NITINOL 형상기억합금의 강성과 마르텐사이트 변환에 필요한 임계응력 등의 기계적 특성을 조사하였다¹. Wick 등은 정적 굽힘시험을 통해 불균일한 응력상태가 NITINOL 형상기억합금의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였으며 상변환이 발생하는 경우 임계응력은 단축 하중을 받는 경우에 비해 높게 나타난다고 하였다². Bidaux 등은 DSC와 DMA를 이용하여

NITINOL 형상기억합금이 삽입된 보 형태의 복합체에 대한 상변환 거동을 조사하였으며 또한 이들 결과들을 NITINOL 형상기억합금 자체의 결과들과 비교하였다³.

본 연구에서는 DSC와 DMA를 이용하여 NITINOL 형상기억합금의 열적/기계적 특성을 평가하였다. 이때 사용한 NITINOL은 54.4Ni/45.5Ti wt.%로 되어 있으며 시편의 상태는 as-received 경우와 annealed 경우를 고려하였다

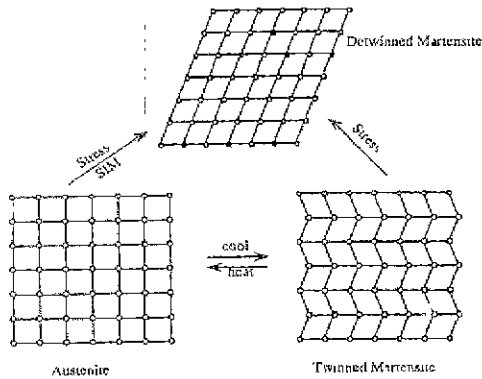


Fig. 1 Stress and temperature effect for shape memory alloy

2. 실험방법 및 고찰

2.1 재료의 사양

본 연구에 적용된 재료는 SMA Inc.에서 공급된 얇은 판 형태의 형상기억합금으로 54.4wt.%의 니켈과 45.4wt.%의 티타늄으로 구성된 NITINOL이다. 이때 판의 두께는 127 μ m이지만 공급된 재료에 대한 정확한 열처리 과정은 알 수 없기 때문에 실험에는 as-received 경우와 annealed 경우의 두 조건의 시편을 고려하였다. 특히 annealed 경우의 시편은 as-received 경우의 시편을 공기 중에서 500 $^{\circ}$ C로 가열한 다음 상온으로 서서히 냉각시키는 열처리 조건을 적용하였다

2.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

응력이 작용되지 않은 상태에서의 형상기억합금의 상변환 온도는 DSC를 통해 평가하였다. 이때 시험장치로는 Polymer Laboratories PL-DSC를 사용하였으며 시료는 as-received 경우와 annealed 경우에 대해 각각 5.8~8.5mg 정도로 준비하였다. 상변환 온도는 준비된 시료를 챔버에 넣고 상온에서 150 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시키고 150 $^{\circ}$ C에서 1분 정도 유지시킨 다음 다시 상온으로 온도를 감소시켜 얻은 열량의 변화 선도에 의해 구하였다. 이때 온도상승률 및 온도하

강률은 10 $^{\circ}$ C/min로 하였다

그림 2에는 as-received 경우의 시료에 대한 온도상승시 및 온도하강시의 결과들이 나타나 있다. 이때 온도상승시의 결과를 통해서서는 오스테나이트 변환의 시작온도 A_s 및 종료온도 A_f 를 구할 수 있으며 오스테나이트 변환이 종료되기 직전에 국부적으로 완만해지는 영역을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 오스테나이트 변환의 경우 상변환이 두 단계에 걸쳐 진행되기 때문으로 판단된다⁴ 그리고 온도하강시의 결과를 통해서서는 마르텐사이트 변환의 시작온도 M_s 및 종료온도 M_f 를 구할 수 있으며 오스테나이트 상과 마르텐사이트 상의 중간 상태인 R-상을 관찰할 수 있다⁵

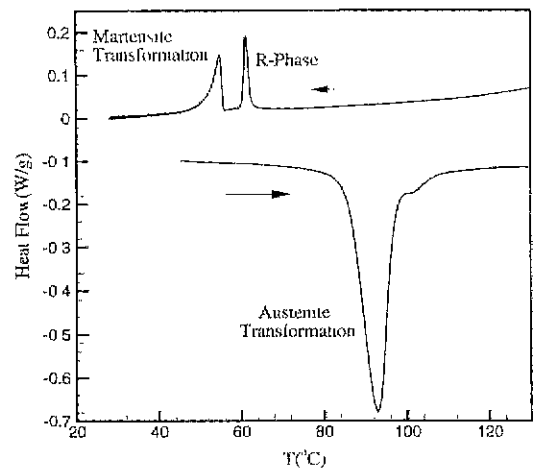


Fig. 2 DSC heating and cooling results for as-received sample

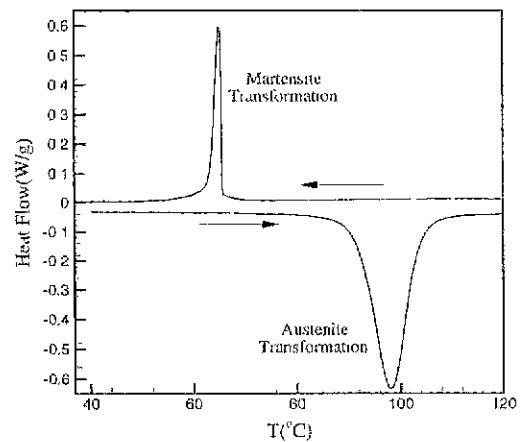


Fig. 3 DSC heating and cooling results for annealed (500 $^{\circ}$ C, 105min) sample

그림 3에는 annealed 경우의 시료에 대한 온도상승시 및 온도하강시의 결과들이 나타나 있다. 여기서 보면 annealed 경우는 as-received 경우와는 달리 온도하강시에는 R-변환과 온도상승시 관찰된 국부적으로 완만해지는 현상은 나타나지 않았다. 이로 미루어 판단하면 500°C 이상으로 열처리를 하게 되면 R-상 자체는 그 온도에서 매우 불안정하게 되어 더 이상 R-상을 유지할 수 없으며 이로 인해 마르텐사이트 변환의 시작온도 M_s 는 R-상으로 변환하기 시작하는 온도 R_c 보다 높게 나타난다.

2.3 DMA 실험

DMA를 통해 하중을 받고 있는 형상기억합금의 상변환 온도를 평가하였다. 이때 시험장치로는 Perkin-Elmer DMA-7을 사용하였으며 시편은 3점 굽힘시험치구에 적합한 형상을 가지고 있다. 하중은 정적 하중에 규정된 주파수를 갖는 동적 하중이 중첩되는 경우를 고려하였다. 이때 정적 하중은 동적 하중의 절대값보다 크게 하여 실험을 수행하는 동안 하중이 항상 시편에 작용되도록 하였으며 11mmN의 정적 하중과 1Hz의 주파수를 가진 10mmN의 동적 하중을 중첩한 형태로 되어 있다. 온도는 마르텐사이트 변환의 종료온도 M_f 보다 낮은 온도에서 오스테나이트 변환의 종료온도 A_f 보다 높은 온도까지 5°C/mm로 변화시켰으며 실험을 통해서는 시편중앙부에서의 시편의 처짐을 기록하였다.

그림 4에는 as-received 경우에 대한 저장 탄성계수의 선도가 나타나 있다. 이때 저장 탄성계수는 보의 증립축을 중심으로 인장과 압축 상태에서의 탄성계수가 대칭이라고 가정하고 단순 보 굽힘이론을 적용하여 계산하였다. 여기에서 보면 온도를 증가시키는 경우 저장 탄성계수는 상온에서 41GPa을 갖지만 온도를 서서히 증가시키면 저장 탄성계수는 서서히 감소하다가 오스테나이트가 시작하기 직전인 100°C 근처에서는 37GPa로 떨어진다. 그러나 상변환이 시작되면 저장 탄성계수는 급격히 증가하며 저장 탄성계수는 58GPa로 거의 일정해진다. 그러나 온도를 감소시키는 경우 온도가 80°C에 도달하기까지 저장 탄성계수는 온도의 변화에 민감하지 않지만 80°C에 도달하게 되면 저장 탄성계수는 급격히 감소하고 28GPa 정도의 최소값에 도달한다. 온도가 더욱 감소되어 상온에 도달하게 되면 저장 탄성계수는 초기값으로 회복하게 된다. 이와 같이 온도를 감소시키는 경우 특정 온도 근처에서 저장 탄성계수가 급격히 감소하여 국부적인 최소값을 가지는 양상은 R-변환과 마르텐사이트 변환이 동시에 발생하기 때문으로 이러한 온도 근처에서 형상기억합금이 탄성적으로 매우 유연해지거나 또는 서로 다른 R-상 사이의 경계면에 미끄러짐이 발생하게 된다.

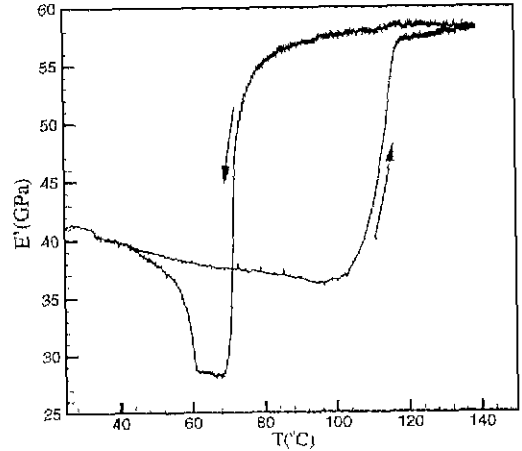


Fig. 4 Variation of storage modulus with temp. for as-received specimen .

그림 5에는 annealed 경우에 대한 저장 탄성계수의 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 as-received 경우와는 달리 온도를 감소시켜도 저장 탄성계수는 최소값을 갖지 않으며 이로 미루어 볼 때 형상기억합금이 특정 온도에 도달하더라도 R-변환이 생기지 않았음을 알 수 있다. 또한 형상기억합금에 열처리를 하면 마르텐사이트와 오스테나이트 상태에서의 저장 탄성계수는 현저히 증가됨을 알 수 있다.

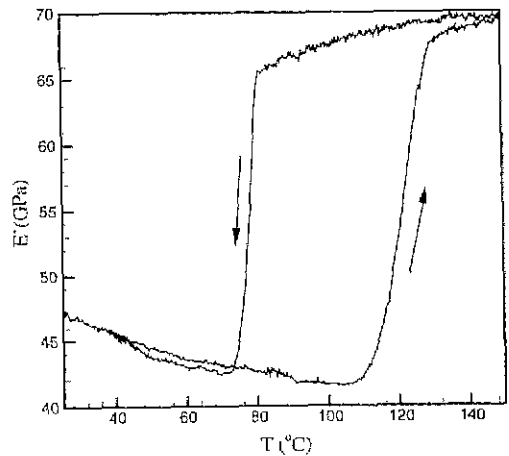


Fig. 5 Variation of storage modulus with temp. for annealed (105°C, 105mm) specimen

표 1과 표2에는 as-received 경우와 annealed 경우에 대해 각각 DSC와 DMA를 수행해 얻은 상변환 온도들이 나타나 있다

4. 결론

54.4Ni/45.5Ti wt.%로 되어 있는 as-received 경우와 annealed 경우의 NITINOL 형상기억합금에 대한 열적/기계적 특성을 DSC와 DMA를 이용하여 평가하였다. As-received 경우 온도상승시에는 오스테나이트 변환이 종료되기 직전에 국부적으로 완만해지는 영역이 나타나며 온도하강시에는 오스테나이트와 마르텐사이트의 중간 상태인 R-상이 관찰되었다. 그러나 열처리를 적용할 경우에는 as-received 경우와는 달리 온도상승시의 국부적인 완만한 영역과 온도하강시의 R-상은 나타나지 않았다. 이는 DMA를 통해 얻은 온도에 따른 저장 탄성계수의 변화에서도 확인이 가능하였다. 특히 as-received 경우에는 저장 탄성계수가 특정한 온도 근처에서 급격히 감소하여 국부적인 최소값을 갖는 양상을 나타내는데 이는 R-변환과 마르텐사이트 변환이 동시에 발생하여 형상기억합금이 탄성적으로 매우 유연해지거나 또는 서로 다른 R-상 사이의 경계면에 미끄러짐이 발생하게 되기 때문이다

참고문헌

- 1 Cross, W, Karlotis, A, and Stimler, F., "Nitinol Characterization Study," NASA CR-1433, 1969.
- 2 Wick, A., Vorringer, O., and Pelton, A.R., "The Bending Behavior of NiTi," J De Physique IV, Vol. 8(C1), pp. 789-794, 1995.
- 3 Bidaux, J.E., Bataillard, L., Mason, J.A., and Gotthardt, R., "Phase Transformation Behavior of Thin Shape Memory Alloy Wires Embedded in a Polymer Matrix Composite," J De Physique IV, Vol. 3(C7), pp 561-564, 1993.
- 4 Prader, P. and Kneissl, A.C.. "Deformation Behavior and Two-Way Shape Memory Effect of NiTi Alloys," Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 88(5), pp. 410-415, 1997.
- 5 Stachowiak, G.B. and McCormick, P.G., "Shape Memory Behavior Associated with R and Martensitic Transformations in a NiTi Alloy," Acta Metall. Vol. 36(2), pp. 291-297, 1988.

Table 1 Summary of DSC test results

Parameter	As-received	Annealed
M _f	52.0 °C	62.8 °C
M _s	55.8 °C	65.7 °C
R _f	60.0 °C	-
R _s	62.6 °C	-
A _s	85.3 °C	91.1 °C
A _f	97.4 °C	105.0 °C

Table 2. Summary of DMA test results

Parameter	As-received	Annealed
M _f	58.0 °C	72.0 °C
M _s	62.0 °C	81.0 °C
R _f	68.0 °C	-
R _s	80.0 °C	-
A _s	100.0 °C	108.0 °C
A _f	120.0 °C	130.0 °C