

진공주조법에 의한 TiNi 형상기억합금 강화 6061Al 지적 복합재료의 계면 및 인장 특성

박광훈 · 박성기 · 신순기 · 박영철* · 이규창** · 이준희†

동아대학교 재료금속 · 화학공학부
*동아대학교 기계산업시스템공학부
**포항 산업과학 연구원

Interfacial and Tensile Properties of TiNi Shape Memory Alloy reinforced 6061Al Smart Composites by vacuum casting

Kwang-Hoon Park, Sung-Ki Park, Soon-Gi Shin, Young-Chul Park*,
Gyu-Chang Lee** and Jun-Hee Lee†

Division of Metallurgical and materials, and Chemical Engineering Dong-A University 840,
Hadan 2-dong, Sahagu, Busan 604-714

*Division of Mechanical & industrial System Engineering Dong-A University 840,
Hadan 2-dong, Sahagu, Busan 604-714

**Research Institute Structure & Technology, Pohang

(2001년 9월 21일 받음, 2001년 12월 1일 최종수정본 받음)

Abstract We investigated the change of mechanical properties for TiNi shape memory alloy by heat treatment. 6061Al matrix composites with TiNi shape memory alloy as reinforcement were fabricated by vacuum casting. TiNi alloy has the maximum tensile strength at 673K treated and there is no change of tensile strength and hardness at 448K treated. The composites, prepared by vacuum casting, showed good interface bonding by vacuum casting. It was about 3 μ m of thickness of the diffusion layer. Tensile strength of the composite was in higher than that of 6061Al alloy as increased value of about 70MPa at room temperature and about 110MPa at 363K. We thought that the increase of the tensile strength at 363K was due to reverse transformation of the TiNi shape memory alloy.

Key words: TiNi shape memory alloy, heat treatment, metal matrix composite, mechanical properties, microstructures, interface property

1. 서 론

구조물에 사용되는 재료는 일반적으로 외부의 하중이나 진동으로 인해 내부에 미세균열이 발생하여 파괴에 이르게 된다. 이러한 재료의 최종파괴가 일어나기 전에는 균열의 발생 또는 성장 상황을 정확히 파악하기란 지극히 힘든 일이다. 최근 이러한 내부 결함 문제를 해결하기 위한 한 수단으로 재료 스스로가 균열 발생 등의 이상을 감지한다든지, 또는 회복할 수 있는 기능을 가진 재료 즉, smart material¹⁾이라고 하는 새로운 재료 개발의 개념이 제안되었다. 보통의 금속재료에 비해 비강도, 비강성 등의 제반특성이 우수한 것으로 알려지고 있는 금속기 복합재료(Metal Matrix Composites, MMC)²⁾는 이러한 새로운 재료 개발 개념을 적용할 수 있는 좋은 모델로서 기대되고 있다.^{3,4)}

특히 형상기억합금을 이용한 Al기 MMC⁵⁾는 강화재 자체의 강도를 이용하는 Al/SiC⁶⁾, Al/Al₂O₃⁷⁾와는 달리 강화재의 형상회복력을 이용하는데 큰 차이점이 있다. 다시

말하여, 형상기억합금이 마르텐사이트 조직이 되는 온도로 냉각하여 인장변형시킨 후 일정온도에서 가열하면 형상기억효과에 의한 회복력이 발생한다. 그 결과 인장방향의 역으로 MMC 기지내에 압축잔류응력이 발생하게 된다. 결국 이 응력은 인장변형을 억제시키므로 재료의 인장강도를 향상시키게 된다.⁸⁾

이러한 MMC가 주로 구조용 재료로 활용되어지는 점을 감안할 때 금속기지를 열처리하여 강도를 높이는 것은 필수적인 과정이다. Al기지의 경우 용체화 처리 후 인공시효시키는 T6처리⁹⁾가 일반적으로 이용된다. 한편 강화재의 경우도 최적의 기억능력을 부여하기 위해 열처리가 필요하다. 따라서 강화재의 기계적 성질이 미치는 열처리 조건의 영향을 조사할 필요가 있다. 한편, 이 MMC의 제조법으로는 용탕 단조법¹⁰⁾, 분말야금법¹¹⁾ 등이 흔히 이용되고 있지만, 공정과 장치가 복잡하고 제조비용이 많이 드는 문제점이 있다.

본 연구에서는 고강도의 형상기억 합금 강화 Al기 MMC를 제조하는데 필요한 기초적 자료를 얻을 목적으로,

† E-mail: jhlee@mail.donga.ac.kr

먼저 강화재로 이용한 TiNi 형상기억합금의 최적 열처리 조건을 도출하고, 6061Al을 기지로 비교적 간단하며 저렴한 비용으로 제조가능한 진공 주조법으로 2.5vol% TiNi/6061Al 복합재료를 제조한 후 그 미세조직과 계면 특성 및 기계적 특성 등을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 이용한 형상기억합금은 일본 (주)Kantoc 특수강의 냉간가공된 직경 0.5mm Ti-50at%Ni 합금으로 먼저 적정길이를 절단하여 Fig. 1(a)와 같이 각 온도별 2시간 등시시효를 하였다. 각 온도에서의 열처리하는 산화방지 와 균일한 온도 유지를 위해 염욕을 사용하였다. 이때 각각의 온도에서 염욕을 2시간 동안 안정화시킨 다음 시료를 장입하여 처리 후 얼음물에 급랭하였다. 또 813K에서 용체화 처리 후 448K에서 등온시효를 하였다. 등온시효 처리도 실리콘 오일을 448K에서 2시간 동안 안정화시킨 다음 시효 처리 후 얼음물에 급랭시켰다. Fig. 1의 조건에 따라 열처리된 강화재는 마이크로비커스 경도기 (Matsuzawa, MXT70)를 이용하여 하중 300g으로 경도를 측정하였다. 미세조직 관찰을 위해 시편을 60℃의 HF : HNO₂ : H₂O = 1 : 4 : 5 부식액에서 30초간 부식하여, 광학현미경으로 관찰하였다. 인장특성은 상온에서 cross head speed 2mm/min, 표점거리 25mm의 조건 하에서 만능재료시험기 (MTS Bionix 858)를 이용하여 평가하였다.

2.5vol% TiNi/6061Al 복합재료는 우선 치구를 이용하여

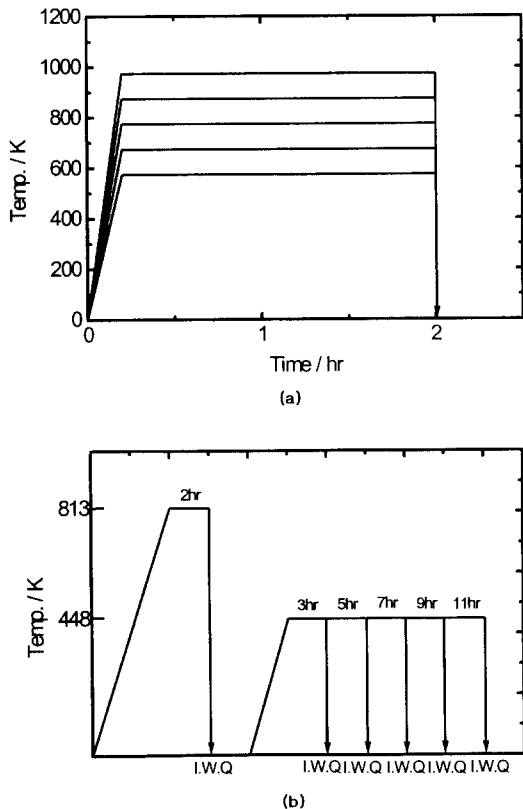


Fig. 1. Schematic diagrams of heat treatment cycle. (a) isochronal annealing treatment, (b) isothermal aging treatment

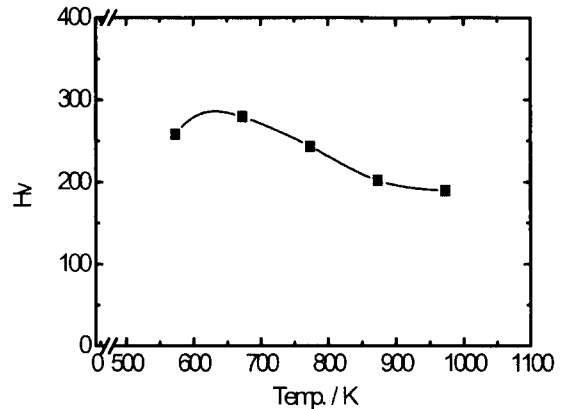


Fig. 2. Variation of the hardness for TiNi fiber with isochronal annealing treatment temperature for 2hr.

예비성형체를 제작한 후 이를 금형에 장착하여 주입온도를 720℃로 하여 진공 분위기에서 주조하였다. 주조한 복합재료를 400℃에서 24시간동안 균질화 처리 후 절단하여 ASTM A370 규격의 인장시험편으로 가공하였다. 광학현미경과 SEM (Hitachi S2400)을 이용하여 시험전후의 미세조직을 관찰하였다. 미세조직 관찰을 위한 부식처리는 Dix-Keller액으로 15초간 실시하였다. 또 EPMA (Simadzu EPMA 1600)를 이용하여 계면 반응층을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiNi 강화재의 특성 평가

Fig. 2에는 등시시효 온도에 따른 TiNi fiber의 경도변화를 나타내었다. 등시시효 온도가 증가함에 따라 경도값은 약간 상승한 후 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 처리 온도가 올라감에 따라 임계 온도 Tc(균질 핵생성과 불균질 핵생성) 이상의 영향으로 사료된다. 또 673K에서 약간의 증가를 나타내는 것은 Ti₃Ni₂O₇, Ti₁₁Ni₁₃ 등의 석출물^{12,13}에 의한 것으로 사료되며, 673K 이상에서 감소하는 것은 재결정에 의한 것으로 판단된다.¹⁴ Fig. 3은 등시온도에 따른 미세조직의 변화를 나타낸다. 상온에서 관찰한 관계로 미세한 martensite 조직을 볼 수 있다. (c)에서 검은 반점으로 나타난 부분은 Ti₃Ni₂O₇이며 회색반점은 Ti₁₁Ni₁₃ 석출물로 예측된다.^{12,13} (e), (f)에서는 재결정에¹³ 의해 미세조직이 변화한 것을 관찰할 수 있다. 또 등시 온도가 증가함에 따라 재결정화 된 미세조직이 점차 조대화 되는 것을 알 수 있다. 등시 시효온도에 따른 항복강도와 인장강도를 Fig. 4에 나타내었다. 경도시험의 결과와 마찬가지로 673K 부근에서 최대값을 나타내며 그 이상의 온도에서는 등시온도가 증가할수록 강도는 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 673K 이후에서 감소한 것은 시효 온도가 증가함에 따라 석출물 핵생성과 시효석출 거동, 전위밀도 등이 낮아져 변형이 용이¹⁵하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 TiNi fiber를 813K에서 2hr 열처리 후 448K에서 등온시효에 따른 경도의 변화를 나타낸 것이다. 이는 복합화 했을 경우 기지재의 인공시효에 따른 강화재의 경도 변화를 살펴보기 위한 것이며 시효에 따라 큰 변화는 없었

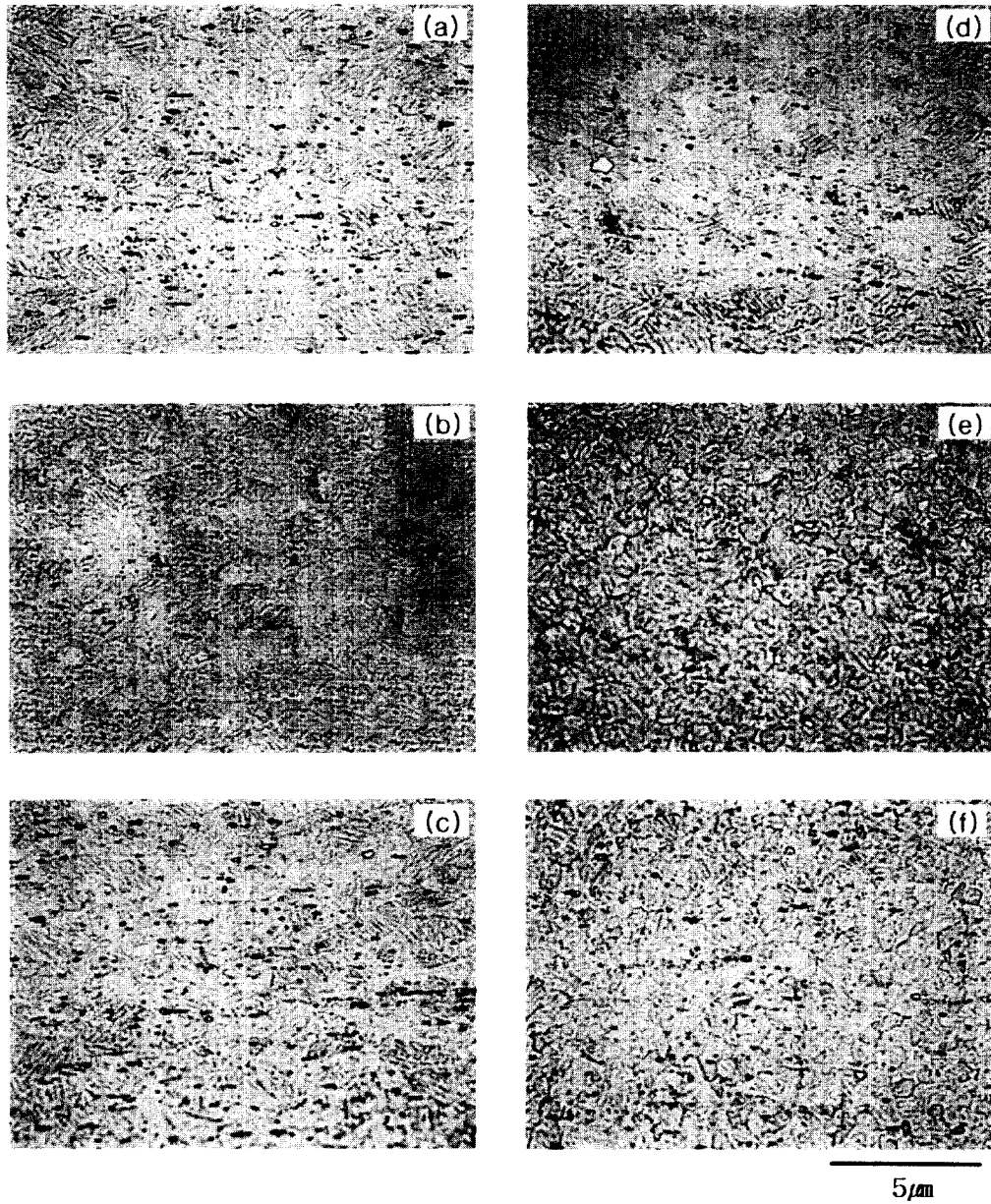


Fig. 3. Optical micrographs of TiNi fiber with isochronal annealing treatment temperature for 2hr. (a) non-heat treatment, (b) 573K, (c) 673K, (d) 773K, (e) 873K, (f) 973K

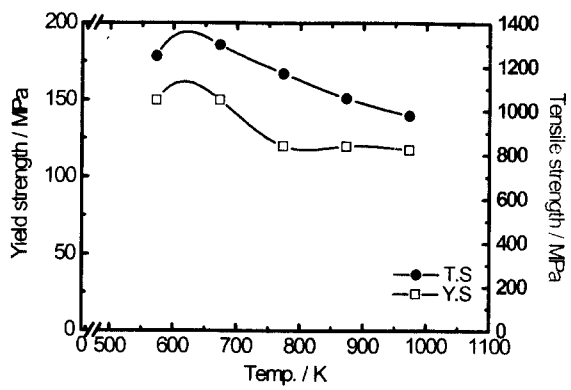


Fig. 4. Variation of the yield strength and tensile strength for TiNi fiber with isochronal annealing treatment temperature for 2hr.

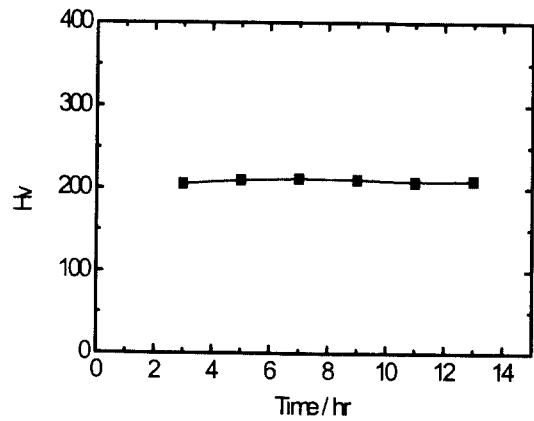


Fig. 5. Variation of the hardness for TiNi fiber with isothermal aging treatment time at 448K.

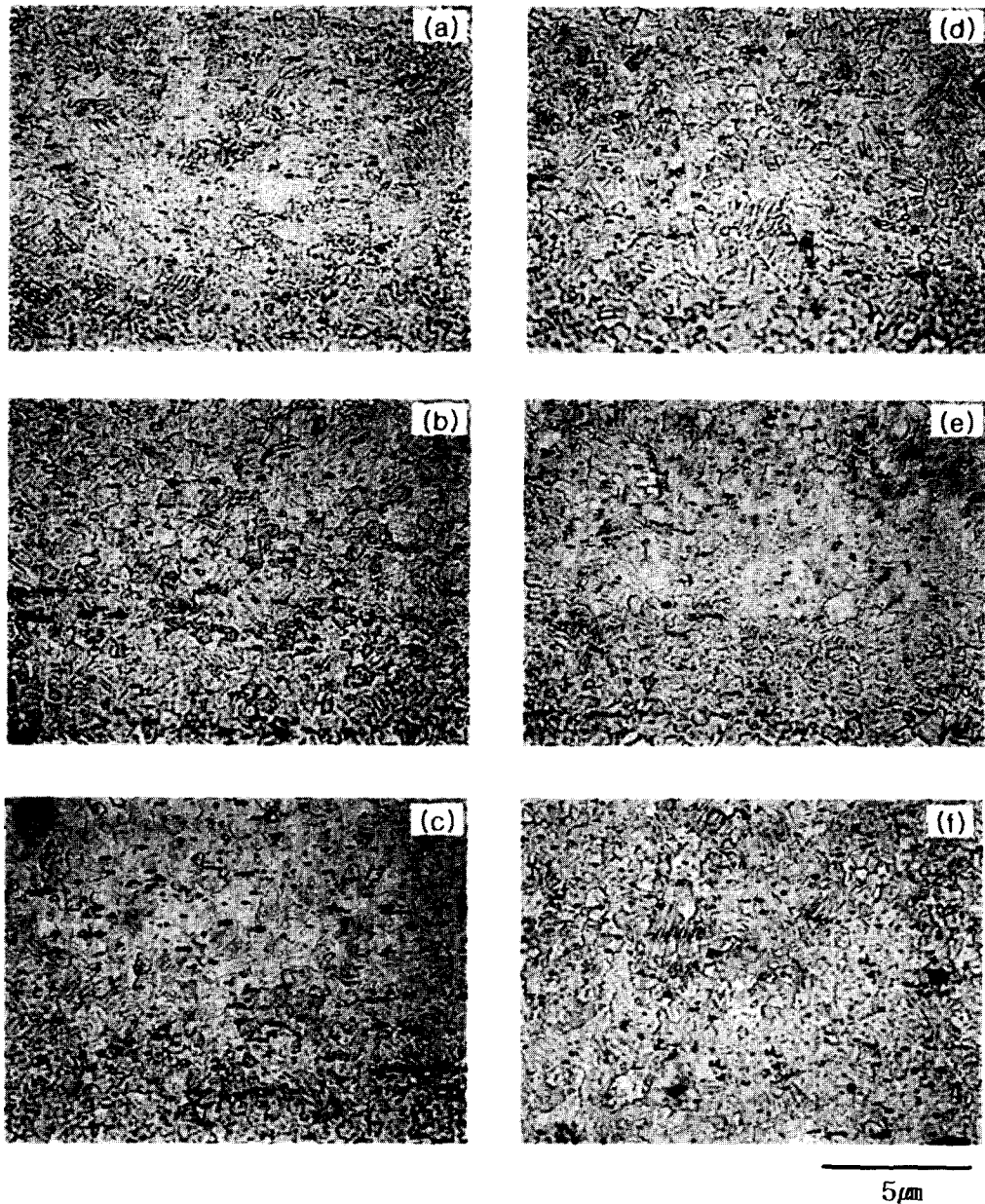


Fig. 6. Optical micrographs of TiNi fiber with isothermal aging treatment time at 448K.(a) 0hr, (b) 3hr, (c) 5hr, (d) 7hr, (e) 9hr, (f) 11hr

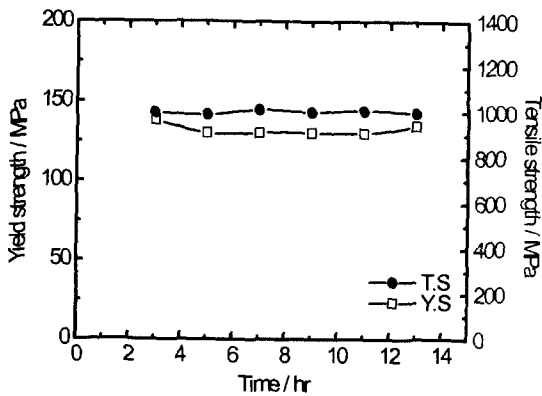


Fig. 7. Variation of the stress and tensile stress for TiNi fiber with isothermal aging time at 448K.

다. Fig. 6은 시효시간에 따른 미세조직을 나타낸다. 시효 시간이 증가함에 따라서 미세조직의 큰 변화는 관찰되지 않았다. Fig. 7에서와 같이 항복강도와 인장강도도 큰 변화를 나타내지 않았다. 따라서 강화재인 TiNi에 6061Al의 인공 시효온도인 448K에서의 열처리는 기계적 성질에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.¹⁶⁾

3.2 TiNi/6061Al 복합재료의 특성평가

Fig. 8은 2.5vol% TiNi를 강화재로, 6061Al을 기지로 하여 진공 주조법으로 제조한 복합재료의 미세조직을 나타내며, Fig. 9는 계면부분을 SEM으로 관찰하였다. 강화재와 기지와의 접합정도는 아주 양호하고 또한 기지의 조직이 균일함을 알 수 있으며, 결함이나 미접합 부분은 발견되지 않았다. Fig. 10은 계면반응을 EPMA로 분석한 것이다. 다른 연구자들^{17~19)}과 같이 계면부분에 약 3µm정도의 반응

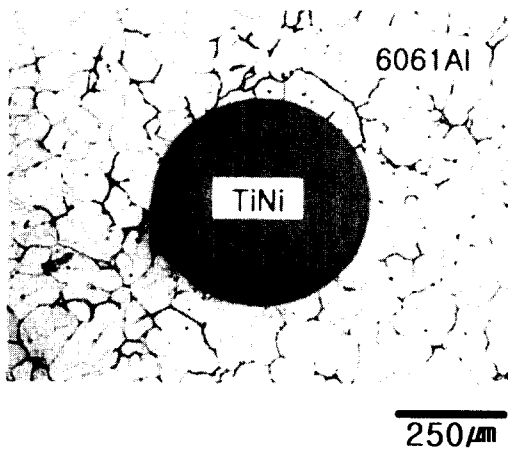


Fig. 8. Optical micrographs of vacuum casted 2.5 vol% TiNi/6061Al composites.

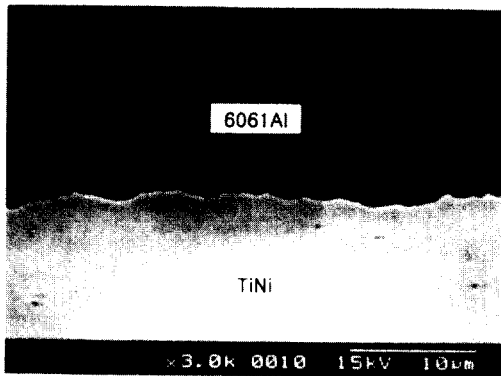


Fig. 9. SEM micrograph of interface for vacuum casted 2.5 vol% TiNi/6061 Al composites.

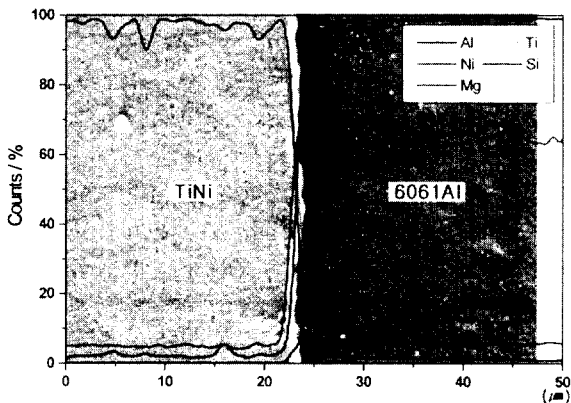


Fig. 10. EPMA analysis of interface for vacuum casted 2.5 vol% TiNi/6061 Al composites.

층을 관찰할 수 있었다. 이는 강화재와 기지 성분원소들간의 상호 확산²⁰⁾에 의해 생성된 것으로 반응생성물은 Al_3Ti , $Al_3Ti + Al_3Ni$ 및 Al_3Ni 등의 금속간화합물²¹⁾로 사료된다. 또한 Si와 Mg는 기지재의 합금원소이지만 계면에 주로 분포되어 있음을 알 수 있다. 이것은 Si와 Mg는 산소와의 친화력이 강한 원소이므로 강화재 표면의 산화층에 존재하는 산소와 결합하기 위해 계면주위로 이동한 것으로 추측된다.²²⁾

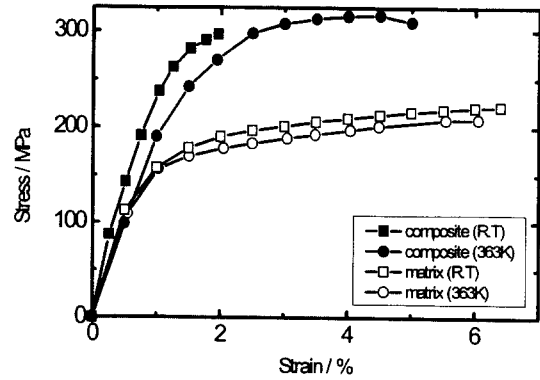


Fig. 11. Stress-strain curves of vacuum casted 2.5 vol% TiNi/6061 Al composites.

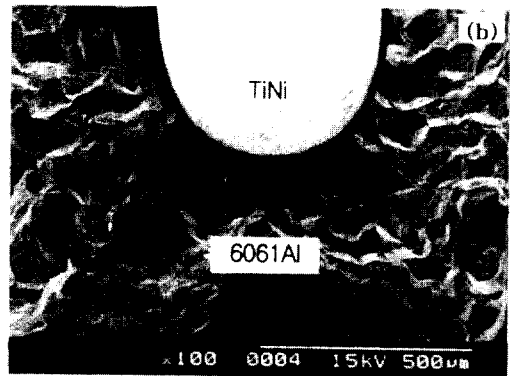
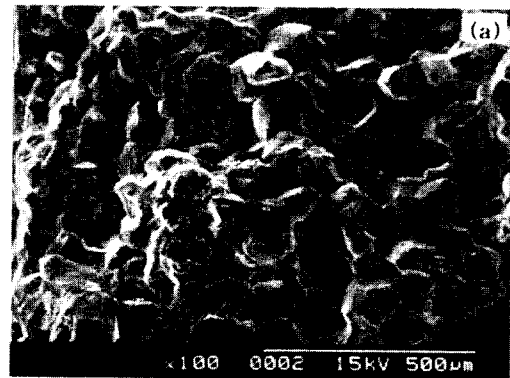


Fig. 12. SEM micrographs of fracture surface for vacuum casted (a) 6061Al, (b) 2.5vol% TiNi/6061Al composites.

Fig. 11은 TiNi의 체적분율을 2.5%로 하여 강화한 TiNi/6061Al 복합재료와 기지재를 실온과 강화재의 역변태온도²³⁾ 이상인 363K에서 인장시험 한 결과를 나타낸다. 실온의 경우 복합재료와 기지재의 최대 인장강도는 각각 297MPa과 225MPa이며, 복합화에 의해 72MPa의 강도 증가효과를 나뉘어 알 수 있다. 이것은 종래의 연구결과^{24~26)}에서와 같이 TiNi에 의한 섬유강화효과로 사료된다. 또 363K에서는 복합재료가 317MPa, 기지재가 210MPa로, 100MPa이상 증가하였다. 여기서 기지재만을 비교해 보면 시험온도가 증가함에 따라 인장강도는 감소한다. 이것은 시험온도가 높아짐에 따라 6061Al이 연화되었기 때문으로

사료된다. 그러나 복합재의 경우 기지재의 경우와는 반대 양상을 나타내었다. 이는 시험온도가 증가함에 따라 강화재인 TiNi의 역변태에 의한 형상기억효과²⁷⁾가 나타나 복합재료가 강화되었기 때문으로 판단된다. 일반적인 섬유강화 복합재료의 이론식²⁸⁾에 의해 항복강도를 구하였다. 363K에서 항복강도의 이론치는 148MPa이고, 실험치는 230MPa이었다. 이처럼 이론치와 실험치의 차이가 나는 것은 TiNi 강화재의 형상기억효과에 의해 재료가 강화되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 12는 기지재와 복합재료에 대하여 상온 인장시험 후의 파면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 각각의 파면은 입계파괴의 형태를 나타내고 있으며, a), b)가 비슷한 양상을 나타내었다. 이처럼 파면상에서 차이를 보이지 않는 것은 복합재료가 높은 인장강도값을 가지는 것이 상온, 363K에서 각각 복합화와 강화재의 형상기억효과에 의한 것임을 뒷받침 해주고 있다고 사료된다.

5. 결 론

열처리에 따른 TiNi 형상기억합금의 기본특성과 진공 주조법으로 제조된 TiNi/6061Al 복합재료의 미세조직과 계면, 인장특성을 고찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) TiNi 강화재는 673K에서 시효처리했을 경우 가장 높은 인장강도를 나타내었다.

2) 기지재의 인공시효온도인 448K에서는 강화재의 경우, 인장강도에는 큰 변화를 주지 않았다.

3) 진공 주조법으로 제조된 2.5vol% TiNi/6061Al 복합재료의 계면상태는 양호함을 알 수 있었으며 상호 확산층의 두께는 약 3 μ m였다.

4) 6061Al에 2.5vol% TiNi를 복합화하였을 경우 상온에서는 약 70MPa, 363K에서는 약 110MPa 이상의 강화효과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 동아대학교 학술연구조성비(공모과제)에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

- Brian Culshaw, *Smart structures and materials*, p1-16, Artech House, London (1996).
- Krishan K. Chawla, *Composite materials*, p151-152, McGraw-Hill, New York, USA (1987).
- C.A. Rogers, E.S. Chen and A. Findies, *Inst. Workshop in Intell. Mater. Scientific Information*, 23 (1989).
- Y. Furuya, A. Sasaki, M. Taya, *Mater. Trans. Jim.*, 34 (3), 224 (1993).
- Y. Furuya and Hishinada, *Materials & Design*, 12(11), 21-27 (1991).
- Y.H. Kim S.H. Lee, N.J. Kim, D.Y. Lee, *J. of Korean Inst. of Metals*, 28(7) (1990).
- H.H. Kwon, C.H. Lee, *J. of Korean Inst. of Metals*, 28 (6) (1990).
- K. Hamada, J.H. Lee, K. Mizuuchi, M. Taya, K. Inoue, *Met. and Mater. Trans. A*, 29(A), 1127 (1998).
- William F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, 2nd ed., p193-197, McGraw-Hill, New York, USA (1994).
- Y.C. Park, D.P. Yun, G.C. Lee, Y. Furuya, *KSM International Journal(A)*, 21 (3), 405 (1997).
- B.S. Kim, C.H. Han, I.D. Choi, I.M. Park, D.M. An, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 36(3) (1998).
- B.T. Lee, *Phase Transformation and Fatigue Characteristics by Thermal Cycling of TiNi Shape Memory Alloys*, Chungnam Univ., 8-11 (1988).
- G.M. Michal, Ph.D. thesis, Stanford University, Stanford, CA (1979).
- W.J. Buehler, R.C. Wiley, Rept. NOLTR 61-75 (AD2666.07), U.S. Naval Ordnance Laboratory, 65-66 (1961).
- Korea Advanced Institute of Science and Technology, *A Study on the Development of Shape Memory Alloys*, 33-34 (1989).
- D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 544-545, Agneta Engfors (1980).
- D.H. Jang, D.D. Cha, S.G. Lim, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 35(6) (1997).
- B.S. Kim, Y.S. Cho, I.D. Choi, D.M. An, K.M. Cho, I.M. Park, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 34(10) (1997).
- B.S. Kim, C.H. Han, I.D. Choi, I.M. Park, D.M. An, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 36(3) (1998).
- J.H. Lee, K. Hamada, M. Taya, K. Inoue, C.S. Park, S. K. Kim, *Korean J. of Materials Research*, 11, 951-956 (1997).
- J.h. Lee, K. Hamada, M. Taya, K. Inoue, C.S. Park, S.K. Kim, *Korean J. of Materials Research*, 7(11) (1997).
- K.B. Kim, K.M. Kim, S.H. Cho, H.J. Kim, E.P. Yoon, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 29(11) (1991).
- 丹久保 熙康 編著, 形状記憶合金, 24-33 産業圖書, 日本 (1984).
- J.H. Lee, K.H. Hamada, M. Taya, K. Inoue, C.S. Park, S. K. Kim, *Korean J. of Materials Research*, 7(11) (1997).
- Y.C. Park, D.P. Yun, G.C. Lee, Y. Furuya, *KMS International Journal(a)*, 21 (3) (1997)
- K. Hamada, J.H. Lee, K. Mizuuchi, M. Taya, K. Inoue, *Metallurgical & Materials Trans. A*, 29(A) (1998).
- M. Taya, A. Shimamoto and Y. Furuya, *Proc. ICCM-10*, Whistler, B. C., Canada, 1995. P. V275-V282
- Krishan K. Chawla, *Composite materials*, p325-330, McGraw-Hill, New York, USA (1987).