

Ni-Ti계 합금 선재의 변태온도 변화에 따른 인장변형 및 회복 특성

최윤길 · 김미선 · 조우석* · 장우양†
조선대학교 금속재료공학과, *(주)신평

Characteristics of Tensile Deformation and Shape Recovery with Transformation Temperature Change in a Ni-Ti Alloy Wire

Y. G. Choi, M. S. Kim, W. S. Jo*, W. Y. Jang†

Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
*Shinpoong Co. Ltd., Gwangju 506-500, Korea

Abstract The tensile deformation and shape recovery behaviors were studied in Ni-Ti shape memory wires showing different transformation characteristics by annealing at 200~600°C. Both R phase → B19' martensitic transformation at lower temperature and B2 → R phase transformation at higher temperature occurred in the shape memory wires annealed at 200~500°C. Transformation temperature and heat flow of B19' martensite increase but those of R phase main almost constant even with increasing annealing temperature. In the case of wires annealed and then cooled to 20°C, plateau on stress-strain curves in tensile testing can be observed due to the collapse of R phase variants and the formation of deformation-induced B19' martensite. In the case of wires annealed and then cooled to -196°C, however, plateau on stress-strain curves does not appear and stress increases steadily with increasing tensile deformation. Comparing shape recovery rate with cooling temperature after annealing, shape recovery rate of the wire cooled to 20°C is higher than that of the wire cooled to -196°C after annealing, and maximum shape recovery rate of 95% appears in the wire annealed at 400°C and then cooled to 20°C. R_s and R_f temperatures measured during shape recovery tests are higher than A_s and A_f temperatures measured by DSC tests even at the same annealing temperature.

(Received November 14, 2008; Revised November 19, 2008; Accepted November 24, 2008)

Key words: Ni-Ti SMA wire, Annealing temperature, Deformation characteristics, Recovery rate, Transformation temperature

1. 서 론

형상기억소자를 이용하여 제작된 액츄에이터의 경우 합금자체가 주위의 온도변화 또는 전기펄스에 의한 가열에 의해 구동소자로 작동하기 때문에 기존 액츄에이터에 비해 무소음, 무진동 및 동작의 유연성을 기대할 수 있고 특히 제품의 소형화 및 경량화를 꾀할 수 있다[1].

현재 가장 널리 사용되는 형상기억소자는 선경이 0.5~2 mm인 선재를 인장압축 코일스프링 형태로 제작한 형상기억 코일 스프링으로서 이러한 코일 스프링은 형상회복에 의한 변위를 크게 증대시킬 수 있기 때문에 온도센서 기능과 함께 스트로크가 큰 액츄에이터 기능을 동시에 기대할 수 있다.

그러나 형상기억 코일 스프링의 경우 형상기억 선재에 비해 형상회복력이 낮고 자연 냉각상태에서는 냉각속도가 늦어지므로 빠른 응답속도를 기대할 수 없는 단점을 갖고 있다. 최근에는 형상기억합금의 선경을 100 μm 이하로 인발가공하여 작은 외력에 의해서도 변형이 가능한 선재를 제작하여 코일 스프링의 단점 즉, 낮은 회복력과 낮은 응답속도를 개선할 수 있는 세선형 형상기억소자(Muscle wire)에 대한 많은 관심이 고조되고 있다[2-4].

그러나 세선형 형상기억소자는 선경을 100 μm 이하로 인발가공하기 때문에 가공 중 여러 단계의 중간 어닐링이 필요하고 상변태 특성이 복잡하게 나타나 형상비(Aspect ratio)가 작은 선재 또는 판재와는 다른 상변화 및 형상회복 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

†E-mail : wyjang@chosun.ac.kr

본 연구에서는 선경이 100 μm 로 인발된 Ni-Ti계 형상기억합금 선재를 200~600°C에서 어닐링하여 어닐링 온도에 따른 상변화 및 변태온도의 변화를 조사하였다. 또한 어닐링 온도에 따라 실온에서 모상 + R상 또는 B19' 상을 갖는 선재를 각각 인장변형하여 상변화에 따른 인장변형거동 및 회복특성의 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

형상기억합금은 일본 Toki사에서 제조한 지름 100 μm 의 Ni-Ti계 합금 선재를 사용하였다. 선재의 어닐링 온도 변화에 따른 변태거동을 조사하기 위하여 200, 400 및 600°C에서 각각 30분간 유지한 후 20°C의 물 또는 액체질소에 냉각하였다. 어닐링 시 산화를 방지하기 위하여 길이 250 mm의 선재를 Al 박으로 밀봉하여 50 mbar의 Ar 가스로 충전된 관상로에 시편을 장입하였다.

어닐링 온도에 따른 정변태 및 역변태 거동과 인장 변형 후의 역변태 온도 등을 조사하기 위하여 시치주 사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 가열냉각에 따른 열분석곡선을 구하였다. 열분석용 시편은 12 mg의 무게가 되도록 준비하여 -60~150°C 온도구간에서 10°C/min의 속도로 가열 냉각하였다.

어닐링 온도 및 어닐링 후의 냉각온도(20°C 및 -196°C)에 따른 SMA 선재의 인장변형 특성을 비교하기 위하여 선재용 지그에 선재를 고정하여 인장속도 1 mm/min에서 6%까지 인장변형하였다. 인장시험시 변위는 비접촉 방식인 레이저 신율계로 측정하였으며 하중은 500 N의 로드셀을 이용하여 측정하였다.

인장변형 후 회복률 및 회복온도를 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 LVDT(Linear Variable Differential Transformer) 및 열전대 온도계를 조합한 측정장치를 이용하였다.

회복률을 측정하기 위하여 어닐링 후 인장변형된 선재의 균일 연신부에서 70 mm를 절단하여 선재의 한 끝을 고정시키고 다른 한쪽을 LVDT에 연결하였다. 양 끝이 연결된 선재를 실리콘 오일에 침지하여 실온으로부터 120°C까지 가열시키면서 가열에 따른 시편의 온도의 변화는 K타입의 열전대를 이용하여

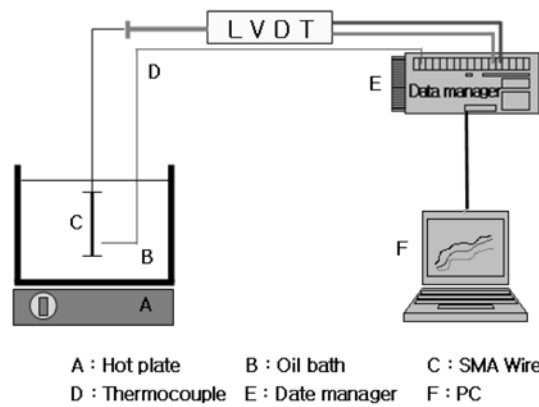


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for shape recovery measurement.

측정하였고 이와 동시에 인장된 시편의 수축량의 변화는 LVDT를 이용하여 측정하였다. 열전대 및 LVDT에서 나오는 전압의 변화를 데이터 기록계로 기록하여 온도-변위곡선을 구하였으며 온도-변위곡선으로부터 형상회복률 및 형상회복온도를 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 어닐링 온도에 따른 변태특성

Ni-Ti계 형상기억합금 선재의 어닐링 온도에 따른 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 200, 400 및 600°C에서 각각 30분간 유지한 후 20°C의 물에 수냉한 시편들에 대하여 DSC를 이용하여 열분석 실험을 하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다.

As-received 상태의 선재의 경우 냉각시 고온측에서 모상(B2) → R상 변태에 해당하는 발열피크가, 저온측에서 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 해당하는 발열피크가 관찰되었다. 이러한 인발상태의 선재를 200°C에서 30분간 어닐링하여도 열분석곡선에는 큰 변화가 없었으나 400°C 어닐링에서는 R상 및 B19' 마르텐사이트 변태온도는 상승하며 heat flow 역시 증가하는 경향을 보이고 있다. 어닐링온도가 600°C로 상승하면 R상 변태온도 구간이 약간 저하함과 동시에 B19' 마르텐사이트 변태온도는 상온 근처까지 상승하여 R상 변태 및 B19' 마르텐사이트 변태 구간이 서로 중첩됨을 알 수 있다.

일반적으로 마르텐사이트 변태는 모상과 마르텐사이트의 화학적 자유에너지 및 기계적 자유에너지 차

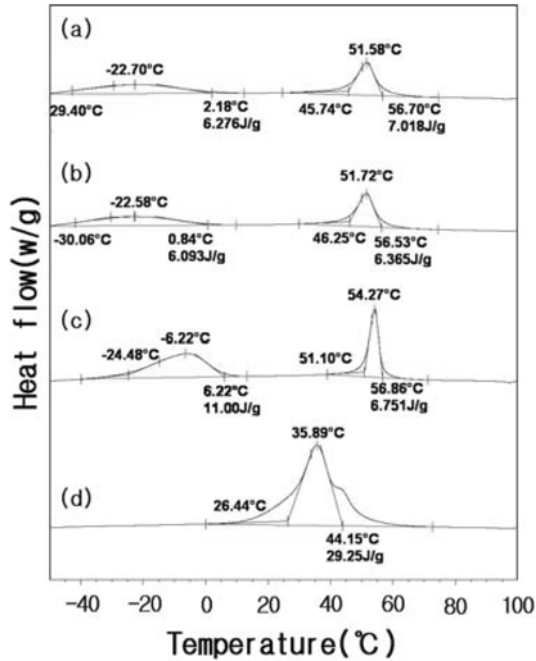


Fig. 2. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200°C × 30 min, (c) 400°C × 30 min and (d) 600°C × 30 min.

이에 의한 변태구동력에 의해서 일어나게 되며 이러한 변태구동력은 합금조성, 가공도 및 어닐링 조건 등과 같은 여러 인자들에 의해 다르게 된다[5]. Fig. 2에서 어닐링 온도가 상승함에 따라 R상 → B19' 마르텐사이트 변태온도가 상승하고 heat flow가 증가하는 이유는 어닐링에 의해 인발가공시 도입된 격자 결함이 소멸되어 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 대한 변태 구동력(Driving force)이 감소하기 때문이다.

한편 등원자 조성의 Ni-Ti계 합금의 경우 냉간인발 → 어닐링과 처리와 같은 가공열처리에 의해 B2 → R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 일어나며 이는 가공 중에 도입된 전위가 R상 변태의 핵으로 작용하여 냉각 중에 B2 → R상변태가 일어나기 때문이다 [6]. Fig. 2에서 보면 as-received 상태나 어닐링 온도가 낮아 회복 및 재결정이 충분히 일어나지 않은 온도인 400°C 이하의 어닐링에서는 B2 → R상 변태가 일어나 재결정이 충분히 일어난 600°C 어닐링에서는 B2 → R상 변태는 거의 소멸됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 as-received 및 200, 400 및 600°C에서 어닐링한 선재의 역변태시 DSC(Differential Scanning

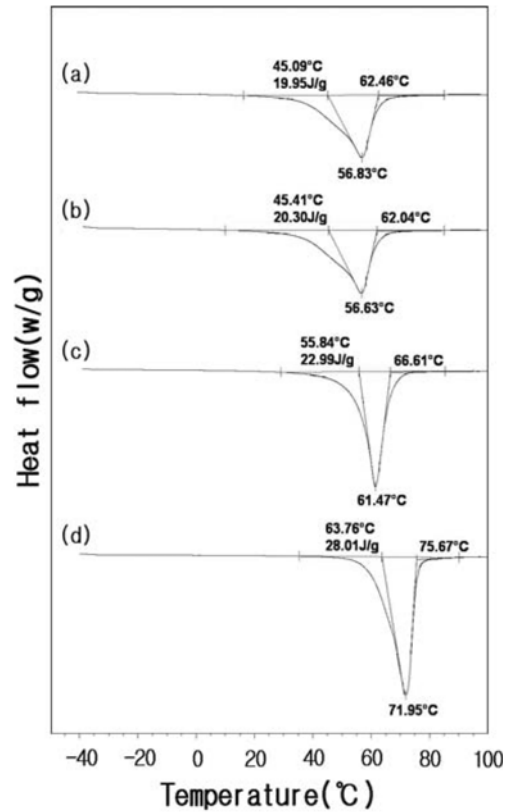


Fig. 3. DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200°C × 30 min, (c) 400°C × 30 min and (d) 600°C × 30 min.

Calorimeter)곡선을 나타낸다. As-received 상태 또는 어닐링 온도가 낮아 냉각시 충분히 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 완료되지 않은 경우에는 Fig. 3의 (a) 및 (b)와 같이 B19' 마르텐사이트 → 모상 및 R상 → 모상으로의 역변태 구간이 중첩되어 나타났다. 그러나 어닐링 온도가 400 및 600°C로 상승하면 주로 B19' 마르텐사이트 → 모상으로의 변태가 일어나 이러한 중첩 정도는 완화되었다.

한편 어닐링 온도에 따라 Fig. 2 및 3과 같이 변태 특성이 다른 시편들을 어닐링 온도 → 실온 또는 어닐링 온도 → -196°C → 실온으로 냉각조건을 다르게 하였을 때 실온에서 나타나는 상들을 각각 Table 1에 나타낸다.

3.2 인장변형 특성

Fig. 4는 소정의 온도에서 어닐링한 후 20°C 물에

Table 1. Each phase exhibited at room temperature with cooling condition after different annealing temperatures

Anneal temp.	Cooling temp.	RT	LN2 → RT
As-received		P + R (Rs = 56.7°C)	B19 (Ms = 2.2°C)
200°C		P + R (Rs = 56.5°C)	B19 (Ms = 2.3°C)
400°C		P + R (Rs = 56.8°C)	B19 (Ms = 2.5°C)
600°C		B19 (Ms = 44.5°C)	B19 (Ms = 44.5°C)

P; Parent phase, R; R phase and B19; B19' martensite.

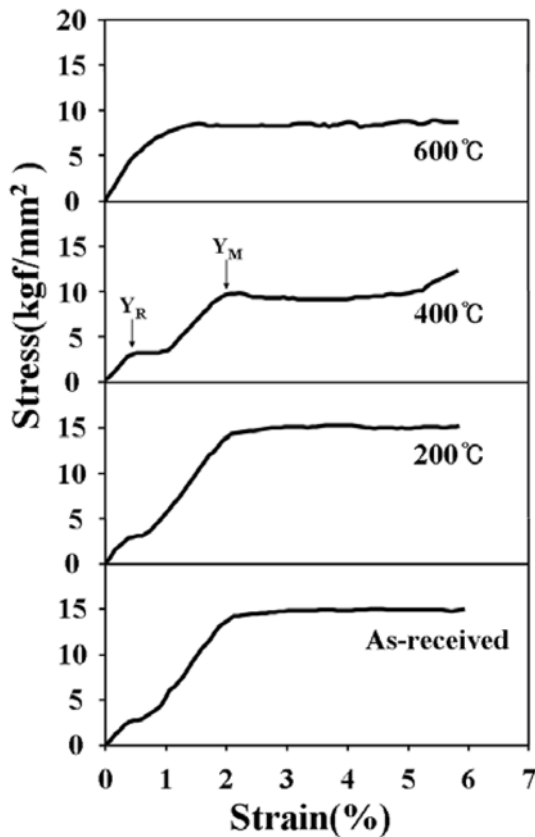


Fig. 4. Stress-strain curve of shape memory wire annealed at different temperature and then cooled to 20°C.

냉각하여 상온에서 R상 또는 B19' 마르텐사이트로 존재하는 선재의 응력-변형률 곡선을 나타낸다. As-received, 200 및 400°C에서 어닐링한 선재의 응력-변형률 곡선에서 변형률 축과 평행한 2개의 구간을 관찰할 수 있으며 이는 형상기억 선재의 변태특성과 밀접한 관련이 있다. 즉 탄성변형영역을 지나 변형률 1% 이하에서 변형률 축에 평행한 구간(Y_R)은 R상 배리언트의 재배열에 의해 변형률이 증가하더라도 응

력이 증가하지 않는 구간이다.

어닐링 온도에 따라 이들 R상 재배열 구간을 비교해 보면 as-received 및 200°C에서 어닐링한 시편에서는 R상의 배리언트의 재배열구간이 거의 동일하나 400°C에서 어닐링한 선재의 경우에는 R상 배리언트의 재배열 구간이 증가하였다. 이후 이들 선재를 6%까지 변형하면 R상으로부터 변형유기 B19' 마르텐사이트가 생성되기 시작(Y_M)하는 구간이 나타난다. 변형유기 마르텐사이트 변태는 모상의 격자변형에 의해 일어나므로 외부에서 전단응력이 작용하면 Ms 온도 이상이더라도 변태는 조장될 수 있다. 즉 전단응력에 의해 행해진 기계적인 일의 양만큼 변태에 필요한 구동력은 감소하게 되므로 Ms 온도는 상승하여 Ms 온도이상에서도 R상 → 변형유기 B19' 마르텐사이트 변태가 일어나게 된다[7].

Fig. 4에서 변형유기 R상 → B19' 마르텐사이트로 변태에 필요한 임계응력(Y_M)을 비교하면 as-received 및 200°C 어닐링의 경우 15~16 kgf/mm²인 반면에 400°C에서 어닐링한 선재의 임계응력은 11 kgf/mm²로 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같이 더 낮은 응력에서도 변형유기 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 일어나는 이유는 400°C 어닐링에 의한 격자결합의 소멸에 의해 변태 구동력이 감소하기 때문이다.

그러나 600°C의 어닐링에 의해 Fig. 2에서와 같이 실온에서 B19' 마르텐사이트만 존재하는 경우 역시 응력-변형률 곡선에서 변형률 축과 평행한 구간이 나타나 이는 B19' 마르텐사이트의 배리언트의 재배열에 의한 것으로서 변형률이 증가하더라도 응력이 증가하지 않는 구간이다.

한편 Fig. 5는 소정의 온도에서 어닐링 후 -196°C까지 냉각하여 Table 1과 같이 실온에서 B19' 마르텐사이트만 존재하는 선재의 응력-변형률 곡선을 나타낸다. Fig. 4와는 달리 -196°C까지의 냉각에 의해

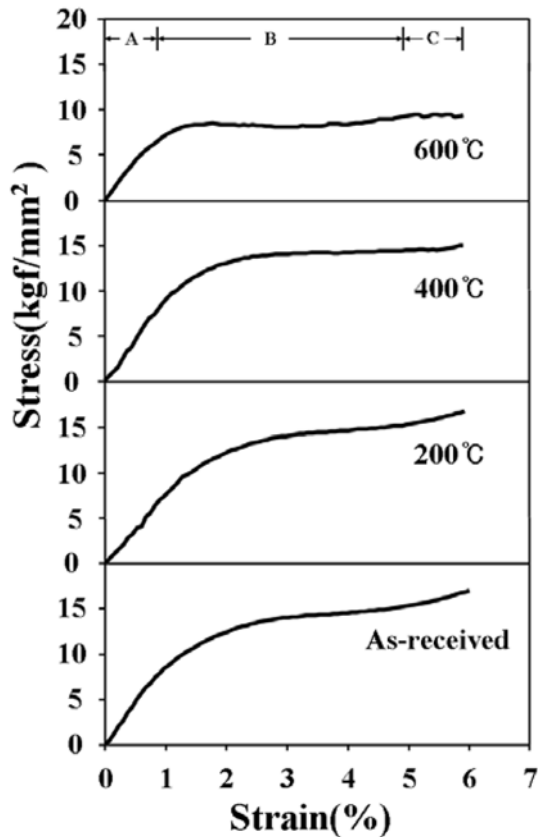


Fig. 5. Stress-strain curve of shape memory wire annealed at different temperature and then cooled to -196°C .

B19' 마르텐사이트 변태가 종료된 시편에서는 R상 배리언트의 재배열 구간은 관찰되지 않았으며 B19' 마르텐사이트의 탄성변형 구간(A), 배리언트의 재배열 구간(B) 및 소성변형 구간(C) 등으로 구분되는 응력-변형률 곡선이 얻어 졌으며 이러한 응력-변형률 곡선은 어닐링 온도에 따라 다르게 나타났다.

즉 as-received 및 200°C 어닐링의 경우에는 탄성변형 후 B19' 마르텐사이트 배리언트의 재배열구간에서 완만한 응력 증가를 보이며 변형률 5% 이상에서는 슬립변형에 따른 가공경화 구역이 나타났는데 이는 변형에 의한 B19' 마르텐사이트 배리언트의 재배열이 인발가공시 도입된 격자결함에 의해 영향을 받기 때문이다.

400°C 에서 어닐링한 선재의 경우 as-received 및 200°C 에서 어닐링한 선재와 유사한 응력-변형률곡선을 나타내나 5% 이상의 변형에서도 가공경화는 일

어나지 않은 것으로 보인다. 어닐링 온도가 600°C 로 상승하면 변형률 축에 평행한 구간의 응력 즉 B19' 마르텐사이트 배리언트의 재배열에 필요한 임계응력은 10.2 kgf/mm^2 로 감소하였으며 이러한 이유는 600°C 어닐링에 의해 재결정이 완료되어 더 낮은 임계응력에서도 B19' 마르텐사이트 배리언트의 재배열이 일어나기 때문이다.

3.3 형상회복 거동

어닐링 온도 및 냉각조건에 따라 Fig. 4 및 Fig. 5와 같이 인장변형 특성을 나타내는 선재의 형상회복 거동을 비교하기 위하여 상온으로부터 A_4 온도 이상으로 가열하여 가열에 따른 선재의 수축량의 변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다.

먼저 어닐링 후 냉각조건에 따라 수축량을 비교해 보면 모든 어닐링 온도에서 -196°C 까지 냉각한 선재보다 20°C 의 물에 냉각한 선재에서 수축량이 더 크게 났다. 즉 실온에서 B19' 마르텐사이트가 존재하는 선재의 경우에는 Fig. 5에서와 같이 변형시 B19' 마르텐사이트 배리언트의 재배열 이외에도 슬립 변형이 개재되기 때문에 수축량은 감소하나 Fig. 4와 같이 실온에서 모상 및 R상이 존재하는 선재에서는 주로 변형이 R상 배리언트의 재배열 및 R상 \rightarrow 응력유기 B19' 마르텐사이트 변태에 의해 일어나기 때문에 수축량 즉 형상 회복량이 더 크게 나타나는 것으로 판단된다.

한편 20°C 의 물에 냉각한 선재에서 어닐링 온도에 따른 수축량을 스프링백을 고려하여 형상 회복률로 환산하면 as-received 및 200°C 어닐링 경우에는 형상 회복률이 약 78% 정도이었으며 400°C 어닐링에 의해 형상 회복률은 95% 이상으로 증가하였으나 600°C 어닐링에서는 다시 감소하는 경향을 나타냈다.

또한 형상회복 시작온도(R_s) 및 형상회복 종료온도(R_f)는 모든 선재에서 Fig. 3의 DSC에 의해 측정된 역변태 온도(A_s 및 A_f 온도)보다 높았으며 이러한 R_s 및 R_f 온도는 어닐링 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며 특히 형상 회복률이 낮은 600°C 어닐링에서는 급격히 상승하였다.

이와 같이 어닐링 온도에 따른 형상 회복률의 변하는 이유는 다음과 같다. As-received 상태 및 200°C 어닐링의 경우 인발 중에 결정립이 변형되고

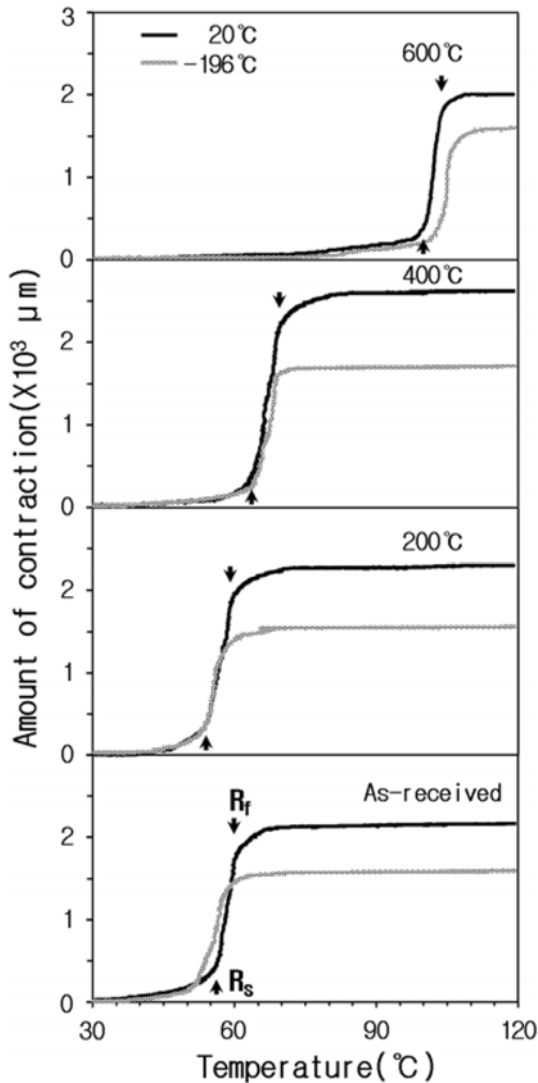


Fig. 6. Change in the amount of contraction of shape memory wire cooled to 20°C and -196°C, and then tensile-deformed to 6% with heating temperature.

또한 높은 전위밀도에 의해 형상회복에 주로 기여하는 B19' 마르텐사이트의 생성 또는 배리언트의 재배열이 쉽지 않기 때문에 형상회복률이 저하하게 된다. 그러나 400°C 어닐링에서는 격자결합들이 소멸되어 인장변형 중 전위의 도입에 우선하여 마르텐사이트의 핵생성, 마르텐사이트의 성장 및 배리언트의 재배열이 보다 더 낮은 응력에서 일어날 수 있기 때문에 형상회복률은 증가한다. 그러나 600°C 어닐링의 경우에는 인발중에 도입된 격자결합들이 소멸될 수 있

는 어닐링온도이나 격자결합들의 소멸과 동시에 결정립이 성장하기 때문에 인장변형 중에 R상 → B19' 마르텐사이트 변태이외에 기지의 슬립이 개재되어 형상 회복률은 저하한다.

4. 결 론

어닐링 온도에 따라 실온에서 모상 + R상 또는 B19' 상을 갖는 선경 100 μm의 Ni-Ti계 형상기억 선재를 인장변형한 후 상변화에 따른 인장변형 거동 및 회복특성 변화에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 200~600°C 구간에서 어닐링하여 변태특성을 조사한 결과 고온측에서 B2 → R상 변태, 저온측에서 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 해당하는 발열 피크가 함께 관찰되었다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 R상 변태온도는 큰 변화가 없었으나 B19' 마르텐사이트 변태온도는 상승하며 heat Flow 역시 증가하였다.

2. 모상 + R상을 갖는 선재의 변형은 R상 배리언트의 재배열 및 변형유기 B19' 마르텐사이트의 생성에 기인하였으나 실온에서 B19' 마르텐사이트가 존재하는 선재의 경우에는 B19' 마르텐사이트의 재배열에 의해 변형이 일어났다.

3. 어닐링 후 냉각조건에 따라 형상 회복률을 비교해 보면 어닐링 온도에 무관하게 어닐링 후 20°C에 냉각한 선재의 형상 회복률이 -196°C에 냉각한 선재의 형상 회복률보다 더 크게 나타났으며 최대 형상 회복률은 400°C에서 어닐링하여 20°C로 냉각한 선재에서 95%로 최대값을 나타냈다.

4. 형상회복 시작온도(R_s) 및 형상회복 종료온도(R_f)는 모든 선재에서 DSC에 의해 측정된 역변태 온도(A_s 및 A_f 온도)보다 높았으며 이러한 R_s 및 R_f 온도는 어닐링 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다.

후 기

본 연구는 2003년도 조선대학교 연구보조비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Van Humbeeck : Mater. Sci. and Eng., **A273-275** (1999) 134.
2. G. S. B. Kelly, B. N. Agrawal, D. C. Lam and T. S. Srivatsan : J. Mater. Eng. & Performance **9**(3) 2000.
3. C. Cocud, A. Price, A. Jnifene and H. Naguib : Int. J. Mech. Mater. Eds, in press, 2007
4. W. Liang, D. J. Srolovitz and M. Zhou : J. Mech. & Phys. Solids **55** (2007) 1729.
5. Z. Nishiyama : Martensitic Transformations, New York Academic Press (1978) 269.
6. T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno : Mater. Trans JIM, **33** (1992) 271.
7. T. Saburi, S. Nenno, Y. Nishimoto and M. Zeniya : J. Iron and Steel Inst., **72** (1986) 571.