

Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu합금의 인장 및 압축에 따른 형상기억특성에 관한 연구

우흥식[†] · 조재환* · 박용규*

동국대학교 안전환경시스템공학과 · *동국대학교 대학원 안전환경시스템공학과
(2009. 7. 20. 접수 / 2009. 9. 24. 채택)

A Study on the Shape Memory Characteristic Behaviors of Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu Alloys in Tension and Compression Condition

Heung-Sik Woo[†] · Jae-Whan Cho* · Yong-Gyu Park*

Department of Safety Environmental System Engineering, Dongguk University

*Department of Safety Environmental System Engineering, Graduate School of Dongguk University

(Received July 20, 2009 / Accepted September 24, 2009)

Abstract : NiTiCu alloys can produce a large force per unit volume and operate with a simple mechanism. For this reasons, it has been widely studied for application as a micro actuator. So in this study, one-way and two way shape memory effects of Ti-42.5at%Ni-2.0at%Cu alloys are studied. In the case of one-way shape memory effects, shape memory recoverable stress and strain of this alloys were measured by means of tension and compression tests under constant temperature. The strains by tension and compression stress were perfectly recovered by heating at any testing conditions also shape memory recoverable stress increased to 116 MPa in tension tests and to 260 MPa in compression tests. In the case of two-way shape memory effects, transformation temperatures from thermal cycling under constant uniaxial applied tension and compression loads linearly increased by increasing external loads and their maximum recoverable strain is 3.8% at 100MPa tensile condition and 2.2% at 125 MPa compression condition.
Key Words : one-way, two way shape memory effects, solutionized alloy, transformation temperature, austenite, martensite, recoverable stress, recoverable strain

1. 서론

형상기억합금(SMA: Shape Memory Alloys)은 낮은 온도의 오스테나이트상태의 재료에 외력을 가하여 응력유기 마르텐사이트 변태를 일으킨 재료에 외력을 제거하게 되면 잔류 스트레인이 남게 된다. 이때 재료를 임계온도 이상으로 가열하여 모상인 오스테나이트상으로 역변태하였을 때, 재료는 원래형상으로 돌아가게 된다. 이러한 현상을 형상기억효과라고 한다.

형상기억합금은 오늘날 여러 산업분야에서 응용되어지고 있는데, 우선 기계 등의 산업분야에서는 로봇용 인공관절, 파이프 커플러, 노즐 및 팬 밸트 클러치, 로봇 그립퍼 등을 들 수 있으며, 우주 산

업분야에서의 우주선 안테나, 의료 산업분야에서의 치열교정선, 의치 유지 장치, 정형외과 임플란트 등으로 응용 되고 있다. 또한 안전분야에서의 화재 감지기 및 경보기, 화재 안전밸브, 방화 덕트, 온도 조절 스위치뿐만 아니라 브레이저의 와이어, 안경테와 같이 실생활에서도 쉽게 접할 수 있다. 하지만 이 합금은 제조원가가 비싸 경제성이 떨어진다는 이유로 산업전반에 널리 사용되지 못하여 왔다^{1,2)}.

형상기억합금재에 관한 인장하중에서의 기계적 거동에 관한 연구는 많이 시도되어 왔으나, 압축하중에서의 기계적 거동에 관한 연구는 많지 않은 실정이다^{3,4)}. 인장과 압축하중에서의 기계적 거동은 대칭 또는 비대칭성으로써 이는 재료의 열처리와 관련이 있으며 비대칭을 일으키는 강한 국부응력장의 형성에 점성을 가진 석출물인 Ti_3Ni_4 가 관련이 있다고 한다^{5,6)}. 또한, 형상기억합금재에 대한 인장·압축시의 기계적 거동의 연구와 연계하여 미소구동소

[†] To whom correspondence should be addressed.
woohs@dongguk.ac.kr

자(micro actuator)의 특성과 관련된 양방향 형상기억특성을 연구해볼 필요성이 있다. 일방향 형상기억합금은 외부응력이 가해진 후 온도변화를 통하여 회복응력을 얻어내지만 양방향 형상기억합금은 단순히 외부온도변화에 따른 고온 및 저온에서 각각의 형상을 기억하게 된다.

형상기억합금 중에서 Cu계열 형상기억합금은 Ti-Ni 계열에 비해 강도 안정성, 수명 등에서 뒤떨어지지만, 제조 원가가 싼 이점이 있고 Ti-Ni보다 열전도율이 8배나 크므로 그 만큼 응답 속도에서도 유리하다고 알려지고 있다⁷⁾.

따라서, 본 연구에서는 Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu 합금의 인장 및 압축하에서의 기계적 거동의 대칭성 및 비대칭성을 비교하고 이에 따른 의탄성 효과와 형상회복효과 즉 형상회복변형을 및 형상회복응력을 측정하고 외부 정응력의 변화에 따른 열변태거동과 변태신율, 변태이력의 의존성을 연구하고 나아가 양방향형상기억효과를 고찰하였다.

2. 실험

시편의 제조와 실험방법은 우 등⁸⁾의 방법과 동일하며 이를 다시 서술하면, 스폰지 Ti상, 입상 Ni 및 무산소 Cu를 소정의 비율로 평량한 후 흑연도가 니로에 장입한 후, 진공고주파유도 용해하여 Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu 합금 잉곳트를 제조하였다. 제조된 잉곳트는 1123K에서 열간 압연하여 두께 1.5mm의 판재로 가공하였고, 시편은 이 판재로부터 폭 3mm, 평행부 길이 8mm인 dog-bone 타입의 형상으로 제작하였다. 그 후 용체화 처리는 시편의 산화를 방지하기 위하여 시편을 석영관에 진공봉입한 후, Lindberg/Blue 전기로를 이용하여 1123K에서 1시간 유지 후 얼음물속에서 석영관을 파괴하는 담금질을 실시하였다.

인장 및 압축실험과 정하중 열사이클 실험은 Instron 타입의 인장실험기를 사용하였으며, 변위의 측정은 Epsilon사의 변위측정길이 5mm인 miniature extensor meter를 사용하였다.

형상회복변형율은 온도가 일정하게 유지되는 chamber내에 시편을 장착한 후, 하중제어를 통하여 (1) 소정의 인장응력에 도달할 때까지 변형을 시킨 후 (2) 하중을 제거한다. 이때 탄성변형 및 의탄성에 의한 변형은 회복된다. (3) 하중을 완전히 제거한 후, chamber의 온도를 90℃까지 상승시킨다. 이때 변형전의 형상으로 복원하려는 형상기억변형

율이 발생하며 이의 크기를 구한다. 또한, 별개의 시편으로 동일한 실험을 진행, 하중을 완전히 제거한 후 변위제어로 바꾸어서 온도 상승에 따른 형상기억회복응력을 구하였다. 정하중 열사이클 시험은 모상의 상태에서 하중을 가하지 않고 오스테나이트변태종료온도(A_f)까지 가열한 후 일정하중을 가하여 유지한 후 -100℃까지 냉각한 후, 다시 최초의 A_f 이상의 온도 100℃까지 가열하여 연신율(ε)-온도(T)곡선을 얻을 수 있도록 하였다. 이때의 가열 및 냉각속도는 +100℃에서 -100℃의 범위에서 10℃/min.의 온도기울기로 조정 가능한 chamber를 사용하였다. 온도의 가열은 히터를 이용하였으며 냉각은 액체질소를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 정온상태하에서 인장 및 압축에 의한 일방향 형상회복변형율과 형상 회복응력

Fig. 1은 Ti-42.5at.%Ni-2at.%Cu합금의 형상회복변형율과 형상 회복응력을 측정하기 위하여 인장과 압축실험을 온도 35℃인 정온에서 최종응력을 각

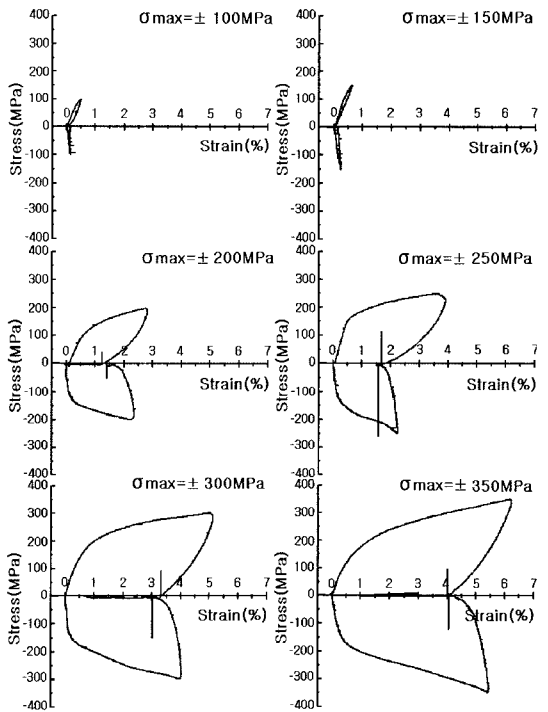


Fig. 1. Stress-strain behavior, recoverable stress and recoverable strain for solutionized Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu alloys by the results of tension and compression tests in constant temperature conditions.

각 $\pm 100, \pm 150, \pm 200, \pm 250, \pm 300, \pm 350$ MPa로 실시한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1의 각 그림에서 +y축상의 곡선은 인장실험을, -y축상의 곡선은 압축실험을 나타낸다. Fig. 1에서 보듯이 인장 및 압축실험에서 부하응력조건이 ± 100 MPa, ± 150 MPa인 경우에는 하중제거 시, 단순한 탄성회복에 의하여 형상기억효과를 기대하지 못하였다. 이는 하중조건이 탄성범위내에 있어서 오스테나이트만의 탄성회복에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 부하응력이 ± 200 MPa 이상이 되면서 외부응력에 의한 급격한 변형으로 응력유기변태가 발생하고 있음²⁾을 관찰할 수 있었다. 그 후 외부응력을 제거한 후 가열을 통하여 형상회복변형을 등과 형상회복응력을 측정할 수 있었다.

한편, 형상회복변형률(recoverable strain)은 형상기억회복변형률(shape memory effect strain: SME)과 의탄성 변형률(pseudo elastic strain: PE)의 합이며 형상기억회복변형률은 Af 이상의 온도(90°C)로⁸⁾ 가열함에 따라 회복된 변형율이고 의탄성변형률은 마르텐사이트가 오스테나이트로 변태하는 과정에서 발생하며 외부하중을 제거하면서 탄성회복구간을 지나 의탄성 거동에 의해 회복된 변형율을 말한다.

이에 따른 정의에 의해 Fig. 1의 결과를 정리하여 나타낸 것이 Fig. 2이다. 부하응력이 인장인 경우 Fig. 2에서 보듯이 200MPa에서 350MPa로 증가시킬 때, 의탄성 변형율은 크게 변화가 없으나, 형상기억회복변형률과 형상회복변형률은 3.5%, 4%까지 증가함을 보여주고 있다. 따라서 형상회복변형율은 초기변형율의 크기에 의존하며 초기변형율이

증가함에 따라서 하중을 제거한 후 잔류하는 변형율이 증가하여 역변태시 형상회복변형율에 기여하는 마르텐사이트의 양이 증가하기 때문이라고⁸⁾ 사료된다.

그러나 형상회복응력은 부하응력이 250MPa일 때 최대 120MPa까지 증가 하나 그 이후로 부하응력이 증가함에 따라 점차 감소한다. 이는 부하응력이 300MPa 이상일 때의 변형은 주로 응력유기변태에 기인하고 이때 생성된 마르텐사이트는 열적으로 불안정하므로 부하응력을 제거시 역변태가 발생하거나 초기변형율의 과다로 인한 역변태할 수 있는 마르텐사이트내에 슬립의 발생²⁾에 의한 소성 변형의 발생에 기인한 것으로 사료된다.

압축실험에서는 동일한 응력조건인 인장실험결과보다 최대변형율이 1~2% 작게 나타났으며 이는 일반적인 재료의 기계적 성질과 동일하다. 형상회복변형률과 형상회복응력의 증가량은 인장실험과 거의 동일한 거동을 보였으며 인장과 압축거동의 그래프를 비교해보면 거의 대칭을 이루는 것을 확인할 수가 있다. 압축거동에서의 특징은 형상회복응력이 인장거동의 형상회복응력보다 전체적으로 눈에 띄게 증가하였음을 알 수 있으며 형상회복응력의 최대치도 인장조건에서와 마찬가지로 부하응력이 250MPa에서 나타났으며 그 이상의 부하응력에서는 점차로 감소하였으며 이는 인장조건에서의 결과와도 일치하였다. 한편, 최대 형상회복응력은 260MPa이었으며 최대 형상기억회복변형율은 5.4%로서 형상회복응력을 이용시에는 초기에 압축상태가 형상회복변형율은 이용시에는 초기에 인장상태를 유지한 후 하중을 제거하여 사용하는 것이 좋다고 판단된다.

또한, Fig. 1로부터 정응력하에서의 열변태거동에 대한 부하응력설계는 응력유기변태가 발생치 않는 150MPa 이하로 결정할 수 있다.

3.2. 인장 및 압축 정응력하의 열변태 거동

3.2.1. 정하중 열사이클 시험

Fig. 3은 Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu시편의 인장 및 압축 정응력 하에서의 온도변화에 따른 연신율과 온도와의 관계곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 y축의 변형율이(+) 일 때는 부하 정응력이 인장상태이고 변형율이(-) 일 때는 부하 정응력이 압축인 상태를 나타낸다. 이 그림으로부터 부하 정응력이 인장 및 압축상태 모두에서 전형적인 1단계 변태 즉, 냉각시에는 오스테나이트→마르텐사이트, 가열시에

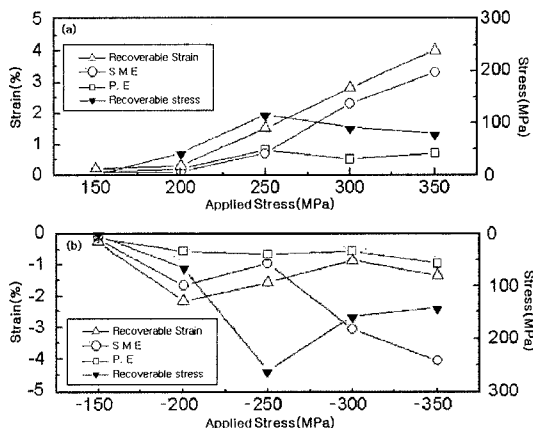


Fig. 2. Stress dependence of recoverable stress, recoverable strain, pseudo elastic strain and SME strain for solutionized Ti-42.5at.%Ni-2.0 at.%Cu alloys (a) tension state (b)compression state.

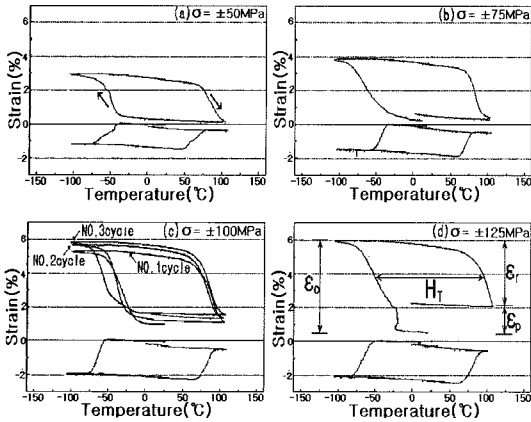


Fig. 3. Strain-temperature hysteresis curves from thermal cycling under constant uniaxial applied tensile loads and compression loads for solutionized Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu alloys.

는 마르텐사이트→오스테나이트변태를 보여주고 있으며 각 조건의 변태온도의 결정은 우 등⁸⁾의 방법과 동일하게 결정하였다.

Fig. 3에서 보듯이 부하 인장하중이 증가함에 따라서 정·역변태 기울기는 하중의 증가에 따라서 증가하였으나 정·역변태구간의 온도이력(temperature hysteresis: H_T)이 일정하였으나 부하 인장응력이 125MPa일 때는 감소하였다. 이 구간의 특징은 변태를 완료시에 영구변형이 많이 발생하였으며 이는 부하응력이 임계이상으로 증가함에 따라서 변태에 따른 체적변화 및 모상과 마르텐사이트상의 계면 이동에 따른 마찰 등의 에너지 소산 또는 마르텐사이트내의 슬립의 발생 등에 기인하는 것으로 사료된다.

한편, 부하응력이 압축상태인 경우는 인장상태와는 다르게 압축하중의 증가에 따른 온도-변형을 거동은 크게 차이가 나지 않는 안정된 형태를 나타내고 있다. Fig. 3의 (c)는 열사이클을 3회 실시한 것으로서 첫 번째 사이클에서 0.9%의 잔류신율이 발생하였으나 두 번째, 세 번째 사이클에서도 동일한 거동을 나타냄으로서 반복된 열사이클에 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나 열피로에 관한 거동은 앞으로 연구를 더 진행해야 할 사항이다.

3.2.2. 변태온도의 응력의존성

Fig. 4는 실험결과에 따른 변태온도 A_f (오스테나이트변태 종료온도), A_s (오스테나이트변태시작온도), M_s (마르텐사이트변태 시작온도), M_f (마르텐사이트변태 종료온도)의 변화를 부하응력에 대해 정리한

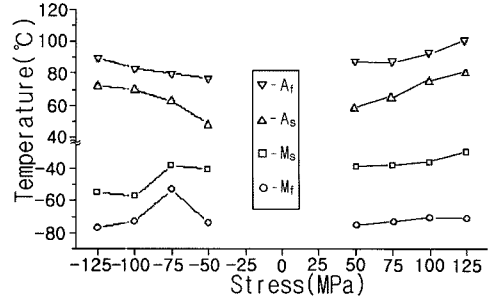


Fig. 4. Transformation temperatures for a solutionized Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu alloys under different external stress.

것이다. 변태온도는 부하응력이 증가 할수록 인장 상태에서는 A_s , A_f , M_s 및 M_f 는 선형적으로 증가하며 증가의 최대 폭은 10°C로 나타났다. 이는 우 등⁸⁾의 Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu에 대한 연구 결과와도 일치한다. 그러나 압축상태 일 때의 A_s , A_f , M_s 및 M_f 는 인장조건의 변태온도와 비슷하게 나타났다. 따라서 변태온도는 인장조건이나 압축조건에는 영향을 받지 않고 단지 부하 응력의 크기에만 영향을 받는다고 사료된다.

3.2.4. 변태연신율의 응력의존성

Table 1은 Fig.3의 결과를 부하 정응력의 변화에 따른 변태연신의 변화량을 나타낸 것이다. ϵ_0 는 역변태(냉각)시 즉, 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 변태시의 연신율을, ϵ_p 은정변태(가열) 즉 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태에 따른 회복 변형율(연신율)을 나타내고 ϵ_f 는 정변태를 완료 후 초기 상태로 돌아가지 못한 잔류신율을 나타낸다. 일정 인장응력하에서의 변태연신율은 하중이 증가할수록 점점 증가하는 것을 볼 수 있으며 최대 5.5%에 도달하였다. 50MPa에서는 변태연신이 완전 회복하였으나, 75MPa이후로는 잔류신율이 발생하는 것을 관찰할 수 있었으며, 잔류신율의 폭은 점점 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 100MPa에서는 열사이클수를 증가시켜도 재료의 기계적특성에는 영향을 받지 않았으며 125MPa에서는 잔류연신율이 매우 크게 나타났다. 이는 마르텐사이트의 슬립발생에 의한 영구변형의 발생에 기인한 것으로서 이 이상의 정하중에서는 형상기억합금의 특성을 이용하기는 어렵다고 사료된다. 또한, 우 등⁸⁾의 Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu의 결과와 비교하면 전체적인 변태연신율은 크게 감소하였는데 이는 Cu의 함유량이 2.0at.%로 감소하여 취성이 증대되었기 때문이라고 사료된다.

Table 1. Thermal cycling test results under constant load for solutionized Ti-42.5at.%Ni-2.0at.%Cu alloys

		50 (MPa)	75 (MPa)	100 (MPa)	125 (MPa)
인장	ε_o (%)	2.8	3.8	4.6	5.5
	ε_p (%)	0	0.5	0.9	1.7
	ε_r (%)	2.8	3.3	3.5	3.8
압축	ε_o (%)	1.5	1.8	2.3	2.5
	ε_p (%)	0	0.1	0.2	0.3
	ε_r (%)	1.5	1.7	2.1	2.2

ε_o (%) : Opposite transformation strain

ε_p (%) : Permanent residual strain

ε_r (%) : Recoverable strain

한편, 일정 압축응력하에서는 Table 1에서 보듯이 전체연신율은 인장조건에 비교하여 매우 작게 나타났으나 잔류연신율은 거의 없이 완전 회복되며 외부부하응력의 영향을 인장조건보다 상대적으로 크게 받지 않음을 알 수 있다. 따라서 양방향변태거동을 이용하는 미소구동소자에는 압축조건이 인장조건보다 더 유리함을 알 수 있다.

4. 결론

Ti-42.5at.%Ni-2at.%Cu 합금을 이용하여 정온인장 및 압축시험에 의한 형상회복 변형을 및 형상회복응력을 측정, 고찰을 하고 일정 인장응력 및 일정 압축응력에서의 열사이클에 따른 변태거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 정온하중 실험시, 초기 변형율이 증가함에 따라 인장 시 5.4% 압축시 5.2%까지 형상회복변형율이 증가하였으며 형상회복응력은 인장조건에서 최대 116MPa, 압축조건에서 260MPa로 압축조건이 더 크게 나타났다.

2) 정응력 열사이클 시에는 인장 및 압축조건에 관련없이 변태온도가 선형적으로 증가하였다.

3) 정응력 열사이클 시에는 인장조건에서 변태연신율은 부하응력에 따라 서서히 증가하였으나 5.5%

에 이르렀으나 잔류연신율이 발생하였다. 압축조건에서는 부하 응력에 관련없이 연신율의 크기는 작으나 차이가 크게 나지 않았으며 잔류연신율은 나타나지 않으므로 미소구동소자의 적용에는 압축조건이 인장조건보다 유리하다.

4) 일방향 형상기억거동에 대한 인장 및 압축조건에서의 기계적 거동은 거의 대칭을 이루었지만 양방향열변태거동의 그래프는 온도 대비 변형율의 변화량이 대칭을 이루지 못하였다.

참고문헌

- 1) J. V. Humbeeck, "Non-medical Applications of Shape Memory Alloys", Material Science & Engineering A, pp. 134~148, 1999.
- 2) K. Otsuka, and C. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, pp. 27~45, 1988.
- 3) R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov and H. J. Maier, "Stress Dependence of the Hysteresis in Single Crystal NiTi alloys", Acta Materialia, 52, pp. 3383~3402, 2004.
- 4) K. Wada and Y. Liu, "On the Two-way Shape Memory Behavior in NiTi Alloy - An Experimental Analysis", Acta Materialia, 56, pp. 3266~3277, 2008.
- 5) Wagoner Johnson, A., R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, G. Baillas, H. J. Maier, Y. I. Chumlyakov, and H. S. Woo, "Analysis of Multistep Transformations in Single Crystal NiTi", Met. and Materials Trans., 36A:4, pp. 919~928, 2005.
- 6) 김성진, 우홍식, 박성범, "Ti-50.4at.%Ni합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향(II)", 한국안전학회지, 제20권, 제3호, pp. 27~33, 2005.
- 7) 형상기억합금개발위원회 역, "형상기억합금과 그 사용방법", 기전연구사, pp. 67~275, 1991.
- 8) 우홍식, 박용규, "Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu합금의 형상기억특성에 관한 연구", 한국안전학회지, 제24권, 제1호, pp. 26~30, 2009.