

Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu합금의 형상기억특성에 관한 연구

우홍식* · 박용규*

동국대학교 안전환경시스템공학과 · *동국대학교 대학원 안전환경시스템공학과
(2008. 12. 15. 접수 / 2009. 2. 9. 채택)

A Study on the Shape Memory Characteristic Behaviors of Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu Alloys

Heung-Sik Woo* · Yong-Gyu Park*

Department of Safety Environmental System Engineering, Dongguk University

*Department of Safety Environmental System Engineering, graduate school of Dongguk University

(Received December 15, 2008 / Accepted February 9, 2009)

Abstract : Shape memory recoverable stress and strain of Ti-42.5at%Ni-10at%Cu alloys were measured by means of constant temperature tensile tests. The alloys' transformation behavior is B2 - B19 by DSC result. The strain by tensile stress were perfectly recovered by heating at any testing conditions but shape memory recoverable stress increased to 66MPa and then slightly decreased. Transformation temperatures from thermal cycling under constant uniaxial applied tensile loads linearly increased by increasing tensile load and their thermal hysteresis are about 110K and their maximum recoverable strain is 6.5% at 100MPa condition.

Key Words : shape memory, solutionized alloy, differential scanning calorimeter(DSC), transformation temperature, austenite, martensite, recoveralbe stress, recoverable strain

1. 서론

형상기억효과는 냉각 중에 열탄성형 마르텐사이트변태를 일으킨 합금재료에 큰 변형을 주어도 임계온도 이상으로 가열되어 모상인 오스테나이트상으로 역변태하였을 때 변형이 소실되어 원래의 형상으로 되돌아 가는 현상을 말한다¹⁾. 따라서 이의 성질을 이용하여 현재 기능성 신금속재료의 하나로서 많은 연구가 진행되고 있다²⁾. 형상기억합금의 응용 예는 온실창문의 개폐기, 우주선의 안테나, 전기 센서, 관의 이음새, 생체용 골절접합 plate 및 wire, 치열교정용 wire 등에 이용되고 있으며 안전공학 측면에서는 설정온도 이상이 되면 원래의 모양으로 되돌아가 용이하게 과열을 점검할 수 있는 히트플러그, 화재감시와 동시에 소화수를 분출하는 스프링클러, 안전도어의 개폐장치 등에 사용되고 있으며 열 및 온도에 관련된 향후 안전장치의 개발에 이용될 수 있다.

지금까지 열사이클이 Ti-Ni합금의 형상기억특성에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구 결과가 발표되어 있고 무하중하에서의 열사이클에 의한 열탄성변태거동³⁾과 일정하중하에서의 열사이클에 의한 응력유기변태거동에 관한 연구⁴⁾가 주를 이루고 있다. 한편 Ni-Ti 합금은 실용에 중요한 측면을 갖는 가공성(소성가공, 절삭가공), 경제성에 난점이 많다. 또한, 형상기억합금은 외부응력이 작용하는 상태에서 사용되는 경우가 많기 때문에 실용특성을 규명하고자 할 때는 응력유기변태의 연구가 중요하다. 지금까지의 형상기억합금에 있어서 응력유기변태는 주로 일정온도하에서 응력을 변화시키는 정온인장시험에 의해 연구되고 있으나 열에너지를 기계적에너지로 변환하는 경우에는 일정응력하에서 열사이클에 따른 변태거동을 조사할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 Ti-Ni계 형상기억합금중에서 형상기억효과도 매우 우수하고 가공성도 좋고 평가되는 Ti-Ni-Cu합금을 이용하여 정온인장시험에 의한 의탄성효과와 형상회복효과 즉 형상회복변형을 및 형상회복응력을 측정, 고찰을 하고 의

* To whom correspondence should be addressed.
woohs@dongguk.ac.kr

부 정응력의 변화에 따른 열변태거동, 변태신율 및 변태이력의 의존성을 연구하였다.

2. 실험

Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu 합금 잉곳트는 스폰지 Ti 상, 입상 Ni 및 무산소 Cu를 소정의 비율로 평량한 후 흑연도가니로에 장입하고 진공고주파용해하여 제작하였다. 잉곳트는 1123 K에서 열간압연하여 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 진공 봉입한 후, Lindberg/Blue 전기로를 이용하여 1123 K에서 1시간 유지 후 얼음물속에서 석영관을 파괴하는 담금질을 실시하였다. 온도유기변태를 측정하기 위해서는 Perkins-Elmer사의 Pyris 1 시차열분석기(differential scanning calorimeter: DSC)를 사용하였으며, 시편이 오스테나이트상태에서 냉각이 시작될 수 있도록 실험초기의 온도를 100℃까지 가열한 후, -100℃까지 냉각 그리고 재가열을 하면서 DSC를 측정하였으며 냉각시에는 액체질소를 사용하였다. 이때의 가열 및 냉각속도는 10℃/min.으로 유지하였다.

인장실험 및 정하중 열사이클실험은 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 형상기억변형율이 발생하며 이의 크기를 구한다. 또한, 별개의 시편으로 동일한 실험을 진행, 하중을 완전히 제거한 후 변위제어로 바꾸어서 온도 상승에 따른 형상기억회복응력을 구하였다. 정하중 열사이클실험은 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

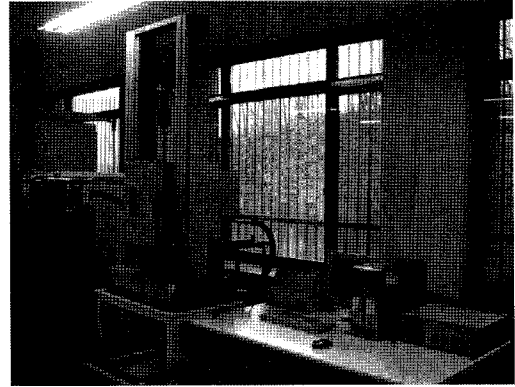


Photo. 1. Small scale test set-up showing the chamber, liquid nitrogen tank, tensile testing machine with controller and extensor meter.

온도기울기로 조정 가능한 chamber를 사용하였다. 온도의 가열은 히터를 이용하였으며 냉각은 액체 질소를 사용하였다. Photo. 1은 chamber를 포함한 실험기의 모습을 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 무하중시 열사이클에 의한 변태거동

용체화처리된 Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu시편의 DSC 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 가열, 냉각 시 곡선상에서 각각 1개씩의 피크가 관찰됨을 알 수 있다. 이는 SMA의 전형적인 1단계 상변태를 나타내는 것으로 냉각시에는 B2(오스테나이트)에서 B19'(마르텐사이트)로, 가열시에는 B19'에서 B2로 역변태가 일어나고 있다. 이러한 변태의 유형은 용체화 처리된 시편의 내부에는 석출물이 존재치 않기 때문인 것으로 밝혀지고 있다^{6,7)}. 또한 DSC곡선으로부터 법선의삼법(tangential extrapolation)에 따라서 M_s (마르텐사이트 변태개시 온도)는 10℃, M_f

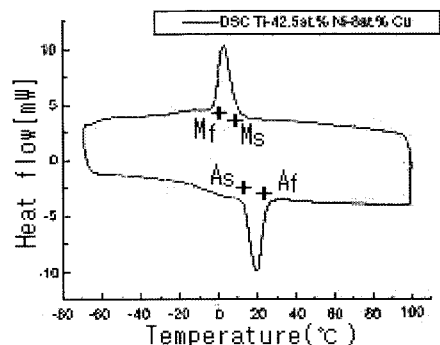


Fig. 1. DSC result for a solutionized Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu alloy.

(마르텐사이트 변태종료 온도)는 -2°C , A_s (오스테나이트 변태개시 온도)는 13°C , A_f (오스테나이트 변태종료 온도)는 23°C 로 결정하였다. 이의 결과를 토대로 Ti-Ni-Cu소재의 형상회복변형률과 형상회복응력을 측정할 수 있는 정하중 인장실험의 온도 조건을 23°C 이상으로 결정하였다.

3.2. 정온 인장실험에 의한 형상회복변형률 및 형상회복응력

Fig. 2는 Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu 합금의 형상회복응력 및 형상기억변형률을 측정하기 위하여 온도 296 K 에서 정온 인장실험을 행한 결과 얻어진 응력-변형률선도를 나타낸 것이다. Fig. 2의 a, b, c, d, e, f는 각기 초기하중을 100, 150, 200, 250, 300, 350 MPa로 하였을 때, 각기 초기변형률이 2.5%, 3.7%, 5.6%, 6.3%, 6.8%, 7.5%에 이르렀으며 이 후, 하중을 제거하고 A_f 이상의 온도(360 K)로 가열하여 형상회복변형률 및 형상회복응력을 측정하였다. Fig. 3은 각각의 하중에 대한 형상회복변형률 및 형상회복응력, 의탄성, 형상기억 변형률을 나타낸 것으로 형상회복변형률은 의탄성변형률과 형상기억회복변형률의 합이며 의탄성변형률은 마르텐사이트가 오스테나이트로 변태하는 과정에서 발생하며 Fig. 2에서와 같이 외부하중을 제거함에 따른 의탄성거동에 의해 회복된 변형률을 나타낸다. 형상기억회복변형률은 A_f 이상의 온도로 가열함에 따른 회복

된 변형률을 말한다. 초기하중이 100MPa에서 200 MPa까지 증가함에 따라서 형상회복변형률은 1.7%에서 5.0%까지 증가하였으며, 형상회복응력은 23MPa에서 64MPa까지 증가하였다. 이는 형상회복변형률과 형상회복응력은 초기변형률에 의존함을 시사한다. 이와같이 형상회복응력과 형상회복변형률이 초기변형률에 의존하는 것은 초기변형률이 증가함에 따라서 하중을 제거한 후 잔류하는 변형률이 증가하여 역변태시 형상회복응력에 기여하는 마르텐사이트의 양이 증가하기 때문이라고 사료된다.

초기하중이 200MPa에서 300MPa까지 변화할 때는 의탄성변형률, 형상기억변형률, 형상회복변형률 및 형상회복응력은 크게 증가하지 않고 일정한 값을 나타내고 있었으며 형상회복변형률은 5.4%에 이르렀으며 형상회복응력은 최대 66MPa에 도달하였다. 그러나 하중이 350MPa일 때 형상회복응력의 약간의 감소는 296K에서의 변형은 주로 응력유기변태에 기인하고 생성된 마르텐사이트는 열적으로 불안정하므로 하중을 제거시 역변태가 발생하나 초기변형률의 과다(7.5%)로 인한 역변태할 수 있는 마르텐사이트내에 슬립의 발생⁸⁾에 의한 소성변형의 발생에 기인한 것으로 사료된다.

이와같이 부하응력이 200MPa 이하에서는 부하응력이 증가함에 따라 형상회복변형률이 증가하지만 그 이상이 되면 마르텐사이트에서 슬립이 발생, 소성변형이 발생하게 되고 그 결과 회복응력은 부하응력이 증가하여도 오히려 감소하게 된다. 이는 소성변형이 발생함에 따라 회복가능한 변형량이 감소하기 때문이다. 따라서 회복응력을 증가시키기 위해서는 열처리 등의 방법을 고려하여 슬립임계응력을 상승시켜 소성변형의 도입을 억제할 필요가 있다.

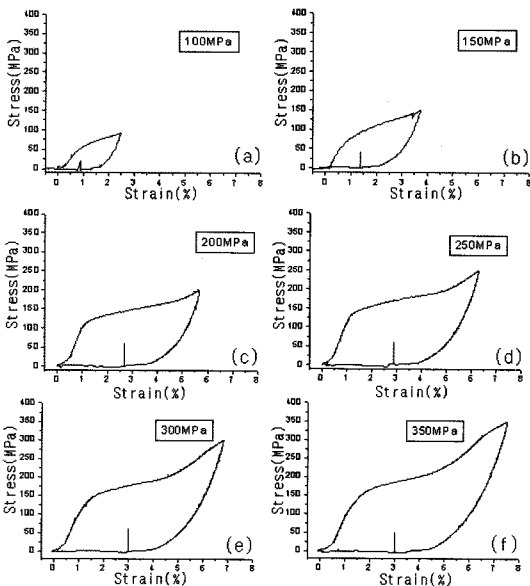


Fig. 2. Stress-strain behavior, recoverable stress and strain for solutionized Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu alloys.

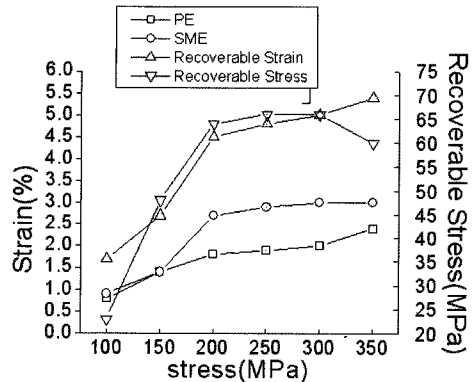


Fig. 3. Stress dependence of recoverable stress, recoverable strain, pseudo elastic strain and SME strain for solutionized Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu alloys.

3.3. 정응력하의 열변태거동

3.3.1. 정하중 열사이클 시험

Fig. 4는 시험체에 대한 여러 가지 정응력하에서의 연신율과 온도와의 관계곡선을 나타낸 것이다. 이 모든 곡선은 전형적인 1단 변태로 특성화된다. 냉각시의 어떤 온도(M_s : 마르텐사이트변태 시작온도)에 이르면 대단히 좁은 온도범위에서 갑작스럽게 연신이 일어나며 이 후 서서히 연신되면서 연신이 중지된다. 이러한 갑작스러운 연신은 B2 → B19 변태에 기인하며⁹⁾ M_s 및 M_f 는 법선외삽법으로 구하였다. 또한, 역으로 가열시에는 급작스러운 수축이 발생하며 이러한 수축은 B19 → B2로의 변태에 따른 것으로서 위와 같은 방법으로 A_s 와 A_f 온도를 결정하였다.

한편, B2 → B19변태에 따른 연신율은 M_s 와 M_f 사이에서 발생한 것으로서 부하응력이 커짐에 따라 증가하며 역으로 가열시에는 이때의 연신율은 회복되나 외부 정응력이 125MPa 이상의 응력에서는 냉각시 발생된 변형 중 일부가 가역시 회복치 못하고 잔류하는 잔류신율이 발생함을 관찰하였다.

Fig. 4에서 보듯이 부가하중조건을 증가시킴에 따라서 정,역변태기울기는 하중의 증가에 따라서 선형적으로 증가하였다. 또한 B2 ↔ B19 변태시의 변태이력은 100MPa 이하에서는 부하응력에 관계없

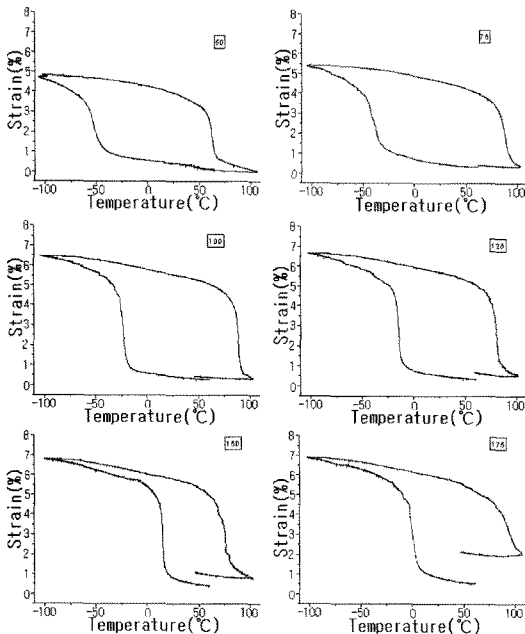


Fig. 4. Strain-temperature hysteresis curves from thermal cycling under constant uniaxial applied tensile loads for solutionized Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu alloys.

이 110K 이내로 일정하였으나 점차적으로 부하응력이 증가함에 따라 변태 이력이 감소함을 나타내고 있다. 이는 부하 응력이 증가함에 따라 변태생성물인 마르텐사이트의 체적이 증가하고 그 결과 열사이클시 도입되는 전위의 양이 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한, 이와같은 변태이력은 변태에 따른 체적변화 및 모상과 마르텐사이트상의 계면이동에 따른 마찰 등의 에너지 소산에 기인하나, 주로 변태시 정응력하에서 전위와 같은 비가역적인 미세조직의 변화가 역변태할 때 모상과 마르텐사이트상의 계면이동을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3.2. 변태온도의 응력의존성

실험결과에 따른 변태온도의 변화를 부하응력에 대해 정리하면 Fig. 5와 같이 된다. 그림에서 보듯이 각각의 변태온도 A_s , A_f , M_s 및 M_f 는 부하응력에 따라 선형적으로 증가하고 있으며 이러한 B2 → B19변태시 M_s 의 선형적 증가는 무하중시의 열사이클에 의한 열적유기변태보다는 응력유기변태에 의한 것으로 사료가 된다. 변태온도에 미치는 응력의 영향은 Clausius-Clapeyron 식¹⁰⁾인 $d\sigma/dT = \rho \Delta H / \epsilon \cdot T$ 로 나타낼 수 있으며 열적유기변태에서 상변태에 따른 ΔH 를 구하여 $d\sigma/dT$ 를 구할 수 있다. 그러나 Fig. 5에 제시된 M_s 온도와 응력과의 관계에서도 $d\sigma/dT$ 를 구할 수 있으며, 이의 결과로서 B2 → B19 변태유기에 필요한 응력의 온도의존성 $d\sigma/dT = 2.1$ MPa/K 임을 예측할 수 있었으며, 이는 박 등¹¹⁾의 무응력 열유기변태에서 계산한 기울기 2.3과 비슷하였다.

3.3.3. 변태연신율의 응력의존성

Table 1은 부하응력에 따른 변태연신율의 변화를

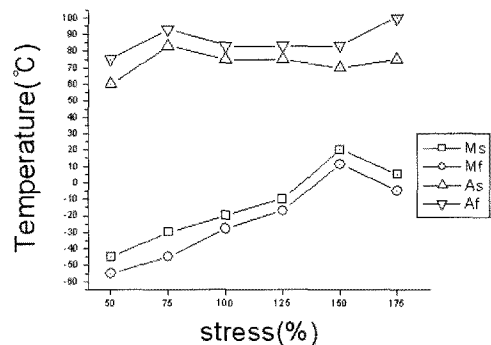


Fig. 5. Transformation temperatures for a solutionized Ti-42.5 at.%Ni-10at.%Cu alloy.

Table 1. Thermal cycling test results under constant load for solutionized Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu alloys

	50 (MPa)	75 (MPa)	100 (MPa)	125 (MPa)	150 (MPa)	175 (MPa)
ε_o (%)	4.8	5.5	6.5	6.7	6.8	6.9
ε_p (%)	0	0	0	0.2	0.4	1.3
ε_r (%)	4.8	5.5	6.5	6.5	6.4	5.6

ε_o : Opposite transformation strain

ε_p : Permanent residual strain

ε_r : Recoverable strain

나타낸 것으로 부하응력이 100MPa 이하에서는 변태신율이 서서히 증가함을 보여주고 있으며 가열시의 변태신율이 완전히 회복됨을 관찰할 수 있으며 최대 회복가능 변태신율은 6.5%에 이른다. 그러나 125MPa 이상에서는 변태신율이 6.7~6.9%로 거의 변화가 없으며 하중이 증가할수록 잔류신율이 증가함에 따라서 회복가능 연신율 5.6%까지 감소하게 된다. 일반적으로 형상기억효과에 있어서 회복가능한 변형은 마르텐사이트의 variants의 재배열에 의해 이루어진다. 따라서 정하중 열사이클시험에서 부하응력의 증가와 함께 회복가능신율이 증가하는 것은 그 응력에 대하여 선호하는 variant의 체적율이 증가하는 것으로 사료된다. 영구잔류신율이 발생하는 125MPa 이상에서는 마르텐사이트의 슬립발생에 의한 영구변형이 발생하여 잔류신율이 발생하는 것으로 사료되며 또한 입계주위에 존재하는 응력장에 의해 부하응력에 선호하는 variant의 생성과 재배열이 어렵기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

Ti-42.5at.%Ni-10at.%Cu 합금을 이용하여 정온인장시험에 의한 형상회복변형을 및 형상회복응력을 측정, 고찰을 하고 정응력하에서의 열사이클에 따른 변태거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 정온인장시험시에는 초기변형율이 증가함에 따라서 5.4%까지 형상회복변형율은 증가하였으나 형상회복응력은 마르텐사이트의 슬립변형에 의하여 66MPa를 초과하지 않았다.

2) 정응력 열사이클시에는 외부응력의 증가에 따라서 변태온도가 선형적으로 증가하며 B2 → B19 변태를 유지하기 위해 필요한 임계응력의 온도의 존재성은 $d\alpha/dT$ 는 약 2.1MPa/K이다.

3) B2 ↔ B19 변태시의 변태이력은 110K 이내였으며 변태연신율은 부하응력에 따라 서서히 증가하여 최대회복가능변형율은 100MPa에서 6.5%에 이르렀으나 그 후에는 잔류신율이 발생하였다.

참고문헌

- 1) K. Otsuka, and C. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, pp. 27 ~45, 1988.
- 2) 형상기억합금개발위원회 역, "형상기억합금과 그 사용방법", 기전연구사, pp. 67 ~275, 1991.
- 3) 김성진, 우흥식, 박성범, "Ti-50.4at.%Ni합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향(II)", 한국안전학회지, 제20권, 제3호, pp. 27 ~33, 2005.
- 4) Wagoner Johnson, A., R. F. Hamilton, H. Sehitolu, 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, No. 4, pp. 919 ~928, 2005.
- 5) R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov, and H. J. Maier, "Stress Dependence of the Hysteresis in Single Crystal NiTi Alloys", Acta Materialia, Vol. 52, pp. 3384 ~3402, 2004.
- 6) J. Khalil Allafi, X. Ren, and G. Eggeler, "The Mechanism of Multistage Martensitic Transformation in Aged Ni-rich NiTi Shape Memory Alloys", Acta Mater. Vol. 50, pp. 793 ~803, 2002.
- 7) L. Bataillard, J. E. Bidaux, and R. Gotthardt, "Interaction between Microstructure and Multi-step Transformation Behavior of Ti-50.9at.%Ni", Material Science and Engineering A, Vol. 360, pp. 350 ~355, 2003.
- 8) K. Otsuka, and C. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, pp. 40 ~44, 1988.
- 9) K. Otsuka, and C. Wayman, "Shape Memory Materials", Cambridge University Press, pp. 73 ~75, 1988.
- 10) P. Wollants, M. De Bonet, and J. R. Roos, "On the Stress-dependence of the Latent Heat of Transformation as Related to the Efficiency of a Work Performing Cycle of a Memory Engine", Scripta Metall., Vol. 14, pp. 1217 ~1223, 1980.
- 11) 박성범, "Ti-Ni계 형상기억합금의 변태거동에 미치는 시효처리의 영향", 동국대학교 대학원, 석사학위 청구논문, 2003.