

# TiNiCo 형상기억복합재료의 기계적특성에 관한 연구

## A study of mechanical properties and development of intelligent composite using TiNiCo shape memory alloy

박영철 · 한근조(동아대학교), 윤두표(동아대학교 대학원), 박동성(동아대학교 대학원)

### ABSTRACT

In this paper, shape memory compsites are made by powder metallurgy. And then, an self-strengthening effect of the composites by shape memory effect above inverse transformation temperature  $A_f$  of TiNi alloy discussed.

Moreover, TiNiCo/Al composite is made by using TiNiCo alloy as fiber. And it is discussed about affection of Co in the shape memory composite.

The results of the intelligent properties of TiNi/Al-radical shape memory composite, using SMA, by powder metallurgy are the tensile strength of TiNiCo wire is much higher than that of TiNi wire. and the strength of TiNiCo/Al composite is generally higher than that of TiNi/Al composite.

### 1. 서 론

본 연구에서는 지적화를 위한 금속계 신소재로서 TiNi 형상기억합금을 이용한 TiNi 섬유강화/Al기 복합재료를 선택하였다. 이는 섬유로 이용하고 있는 TiNi 합금이 형상기억합금 중에서 우수한 기계적 특성은 물론 온도 감지와 구동기구 그리고 시간기억, 회복기능 등의 지적재료의 조건을 고루 갖추고 있으므로 지적복합재료의 섬유재료로서는 최적재료라고 할 수 있다. <sup>(2)</sup>

뿐만아니라 TiNi 형상기억 복합재료는 기존의 금속복합재료 (Metal Matrix Composite : MMC)에 있어서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 기지와 섬유의 열팽창계수(Coefficients of Thermal Expansion, CTE)의 차이에 의하여 발생되어지는 인장잔류응력<sup>(3)</sup>에 의한 강도저하의 문제를 TiNi 형상기억합금의 형상기억효과를 이용하여 역으로 압축잔류응력을 유발시킴으로써 완전히 해결할 수 있다는 이점이 있다.

이러한 TiNi 형상기억합금의 온도변화에 따른 형상기억 효과와 상변태에 따른 체적변화와 강화작용을 이용하여 모재의 미소균열이나 온도상승에 따른 강성과 강도의 저하를 방지함으로써 보다 고강도의 복합재료를 기대할 수 있게 된다.

본 연구에서는 이와같은 우수한 지적특성과 상변태에 의한 체적변화도 아울러 겸비한 TiNi 및 TiNiCo 형상기억합금을 섬유로 사용하여 분말야금법으로 형상기억복합재료를 제작하여, TiNi 형상기억합금에 의한 복합재료의 섬유강화 효과 및 형상기억 효과<sup>(4)~(6)</sup>에 의하여

발생한 압축잔류응력이 복합재료의 강도향상에 미치는 영향을 정량적으로 상세히 비교 검토하였다.

또한, TiNi 합금에 Co를 첨가한 TiNiCo를 섬유로 사용하여 TiNiCo/Al 복합재료를 분말야금법으로 제작하여 Co의 첨가가 지적복합재료의 지적특성과 강도향상에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

### 2. 재료 및 실험방법

#### 2.1 형상기억복합재료의 제조 및 가공열처리

본 연구에서 사용한 강화섬유로서는 일본 관동특수강(주)에서 제작 시판한 직경0.4mm인 냉간가공된 Ti-Ni50% 형상기억합금과 Ti-Ni49%Co1% 형상기억합금을 사용하였다.

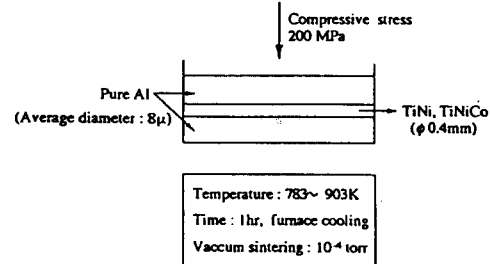


Fig. 1 Manufacturing of TiNi/Al and TiNiCo/Al composite

형상기억복합재료는 분말야금법으로 제조하여 그 특성을 비교하였다. Fig. 1은 분말야금법의 시료제조

과정을 모식도로써 나타낸 것이다. 분말야금법에 의한 복합재료의 제작은 기지금속으로 순 Al분말을 사용하였다. 즉, 그림에서 보는 바와 같이 전용금형에 순 Al분말을 채운 후 TiNi합금을 순 Al분말 중에 길이 방향으로 배열시킨다음 유압프레스를 이용하여 200MPa로 실온 압분한 후 783~903K의 온도로 진공소결( $10^{-4}$  torr)하여 시료를 제작하였다.

제조된 시료는 방전가공을 이용하여 Fig. 2와 같이 기계가공을 한 후 압축잔류응력 유도를 위한 가공열처리를 Fig. 3과 같은 조건으로 실시하였으며, 가공열처리 후의 시험편에 대하여 인장시험을 실시하였다.

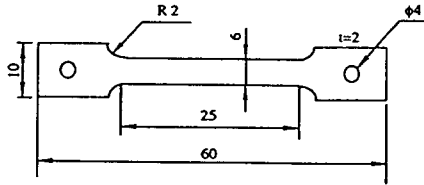


Fig. 2 Geometry of tensile specimen (unit : mm)

Fig. 3은 형상기억복합재료의 내부에 압축잔류응력을 발생시키기 위하여 본 연구에서 실시한 가공열처리 과정과 강화기구를 모식적으로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 (a)와 같이 가공 제작한 TiNi/Al 형상기억복합재료를 (b)단계에서 TiNi형상기억합금의 형상기억온도인 773K에서 30분간 가열하여 TiNi섬유에 형상기억 열처리를 실시한 후, 빙수냉각하여 TiNi섬유를 마르텐사이트상으로 만들었다. 이와 같이 마르텐사이트상으로 된 TiNi섬유는 마르텐사이트로 조직이 변태함에 따라 전위의 이동으로 대단히 연화되어 기지금속 Al보다 더욱 낮은 강도를 갖게 된다.

이와 같이 열처리된 시료를 (c)단계에서 인장하중에 의하여 예변형을 가한다. 그러면 기지금속은 소성변형되나, TiNi 섬유는 마르텐사이트상 그대로의 초탄성영역에 있게 된다. 이와같이 예변형이 가하여진 복합재를 (d)단계에서와 같이 다시  $A_r$ 온도 이상인 363K로 재 가열하면 TiNi 섬유는 마르텐사이트상에서 오오스테나이트상으로 역변태가 일어남으로써 (c) 단계에서 가하여진 초탄성영역에 해당되는 예변형은 형상기억효과에 의하여 수축되어 원래의 (b)상태로 되돌아간다. 이에 반하여 기지금속인 순 Al분말은 온도변화에 따라 변형이 일어나지 않으므로 구속을 받게 된다. 따라서 섬유내부에는 인장응력이 발생하고,

기지내부에는 역으로 압축응력이 발생하게 된다.

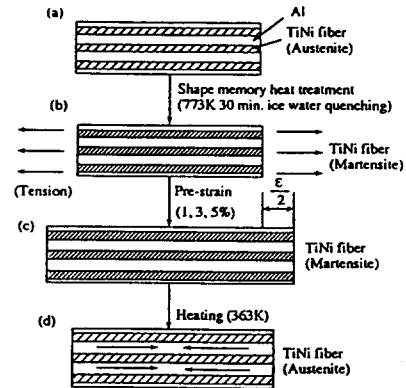


Fig. 3 Heat treatment of a shape memory fiber/metal matrix composite

Fig. 4는 분말야금법으로 제조된 형상기억 복합재료 시험편의 조직사진을 나타내는 것으로서, Al 기지금속에 강화되어 있는 TiNi 섬유의 배열상태를 보여주고 있다.

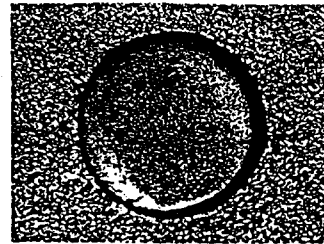


Fig. 4 Microstructure of TiNi/Al radical composite by powder metallurgy

## 2. 실험방법

본 연구는 분말야금법으로 제조된 TiNi/Al 형상기억복합재료와 TiNiCo/Al 형상기억복합재료의 강도 특성 및 지적특성에 대하여 비교 검토하였다.

TiNi 합금을 773K에서 30분간 진공열처리하여 형상기억열처리를 실시한 후 수냉을 한 시험편에 대하여 자체 제작한 시험장치를 이용하여 94, 150, 180, 250MPa의 각 일정응력하에서 가열냉각에 따른 변태 변형률-온도 히스테리시스 특성을 측정한다. 그 선도로부터 각 응력 상태에서의 TiNi 합금의 변태온도 ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ )를 구하였다. 또한, TiNi 합금의 고온 인장 특성은 오토그래프 인장시험기를 이용하여 293, 313, 333, 363K의 각 온도에서의 인장특성을 검토하였다.

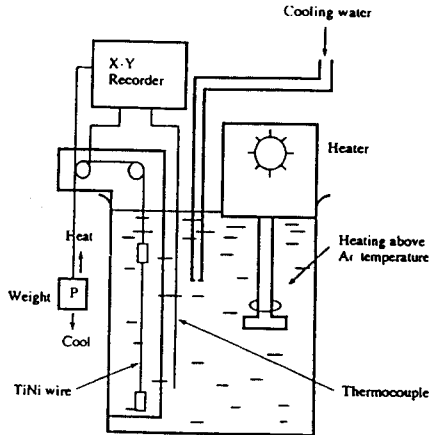


Fig. 5 Schematic of the transformation temperature test apparatus of TiNi wire

한편, 형상기억복합재료의 강도특성 및 지적특성에 대하여서는 예변형에 의한 잔류응력이 복합재의 강도에 미치는 영향을 검토하기 위해 인장시험기를 이용하여, 분말야금법으로 제작된 복합재료에 대하여 1% 또는 3%의 영구변형을 가한 후 363K에서 인장시험을 하였다. 또한, 강화제인 TiNi에 체 3원소인 Co의 첨가로 인한 영향을 검토하기 위하여 분말야금법으로 TiNiCo/Al 복합재료를 제작하여 TiNi/Al 분말야금 형상기억 복합재료와 상온 및 고온, 그리고 예변형 효과에 대한 인장강도를 비교함으로써 TiNi합금에 Co를 첨가함에 따라 복합재료의 강도에 미치는 영향을 명확히 검토하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 1. TiNi 및 TiNiCo 형상기억합금의 기계적 특성

Fig. 6은 TiNi 합금을 293, 313, 333, 353, 363K의 각 온도에서 인장시험한 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiNi합금은 일반 금속과는 전혀 다른 응력-변형 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 상온의 낮은 온도 구역인 293~313K의 온도범위에서는 대단히 낮은 영률과 항복강도를 나타내고 있으며, 또한 곡선도 전체적으로 탄성구역, 초탄성구역, 경화구역의 3구역<sup>(7),(8)</sup>으로 나눌 수 있고, 가열에 의하여 회복될 수 있는 초탄성영역의 변형률이 1~6%정도로 대단히 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 TiNi 합금을 이용하여 형상기억복합재료를 제작할 경우 이용할 수 있는 예변형률은 대체적으로 최소 1%에서 최대 6%까지 이용할 수 있음을 알 수 있다.

또한, TiNi합금은 온도가 높아지게 되면 조직이

마르텐사이트상에서 오오스테나이트상으로 역변태함에 따라 항복강도와 탄성률은 증가하며 응력-변형률 선도의 형상도 일반적인 금속의 선도와 거의 같은 형상으로 변화됨을 알 수 있다. 따라서, TiNi 형상기억합금은 저온의 마르텐사이트상에서 가열함에 따라 오오스테나이트상으로 변태됨으로써 상변태에 의한 강화현상을 확인할 수 있었다. 또한, 일정응력(94MPa)하에서의 변태 변형률과 온도와의 관계를 검토한 결과  $A_r$ ,  $M_s$ 는 각각 339K와 304K임을 알았다.

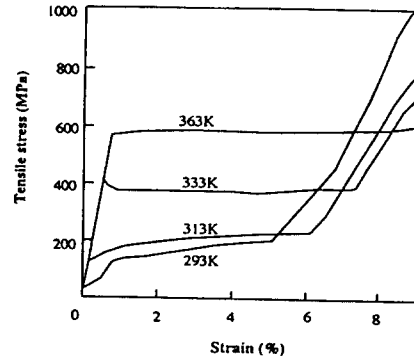


Fig. 6 Stress-strain curve of TiNi wire at various temperature

Fig. 7은 TiNiCo합금을 293, 313, 333, 363K의 각 온도에서 인장시험한 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiNi 합금의 인장강도와 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, TiNi 합금은 상온의 낮은 온도 구역인 293~313K의 온도범위에서는 대단히 낮은 탄성률과 항복강도를 나타내고 있지만, TiNiCo 합금은 상온에서도 비교적 높은 항복강도와 탄성률을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 가열에 의해 회복될 수 있는 초탄성영역에 해당하는 변형률이 1~9% 정도로 1~6%정도인 TiNi 합금에 비하여 대단히 크다는 것을 알 수 있다.

이와같은 이유는 TiNi 합금은 상온에서 온도가 높아지게 되면 조직이 마르텐사이트상에서 오오스테나이트상으로 역변태함에 따라 항복강도와 탄성률이 증가하지만 TiNiCo는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서 이미 높은 강도와 탄성률을 나타냄을 알 수 있다. 즉, TiNi 합금에 Co를 첨가함에 따라 변태온도가 안정적으로 저하<sup>(12),(13)</sup>된 것이라 생각할 수 있으며, 이는 TiNi 합금에 체 3원소인 Co를 첨가하는 이유이기도 하다.

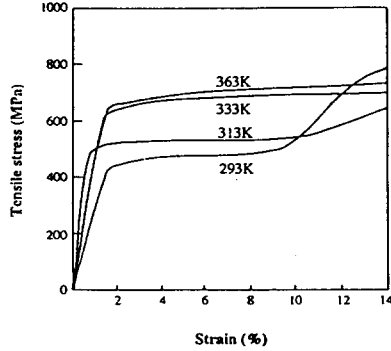


Fig. 7 Stress-strain curve of TiNiCo wire at various temperature

2. TiNi/Al 복합재료와 TiNiCo/Al 복합재료의 강도 특성의 비교

Fig. 8은 TiNiCo/Al 형상기억복합재료의 예변형에 의한 강화효과를 알기위해 예변형 0, 1%를 가한 시료에 대해 각각 상온과 고온에서 인장시험한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 TiNiCo/Al 복합재료도 TiNi/Al 복합재료에서의 결과와 마찬가지로 예변형에 의하여 강도가 증가함을 알 수 있으며 그 증가의 폭은 상온보다 고온이 더 크다는 것을 알 수 있다.

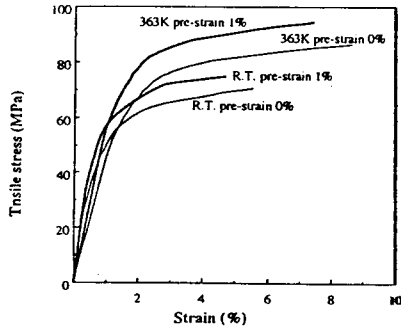


Fig. 8 Stress-strain curve of volume fraction 3% of TiNiCo/Al composite at R.T. 363K

Fig. 9는 TiNi 합금에 Co첨가로 인한 변태온도의 저하효과를 알기위해 TiNiCo/Al 형상기억복합재료를 비교적 낮은 온도구역인 313K, 333K, 343K에서 인장시험한 결과를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 333K 온도에서 강도가 급격히 증가함을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 TiNiCo 형상기억합금의 인장시험결과에서 알 수 있는 바와 같이 상온의 낮은 온도구역에서의 강도에 비해 333K의 강도가 급격히 상승하는데 있다고 할 수 있다. 즉, 이는 333K의 온도에서 이미 역변태가 끝나있음을 나타내는 것이라 생각된다.

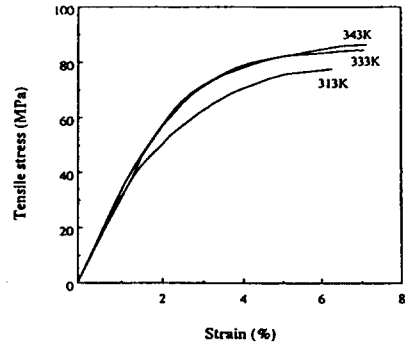


Fig. 9 Stress-strain curve of TiNiCo/Al composite at various temperature

Fig.10은 TiNi/Al 형상기억복합재료를 313K, 333K, 343K에서 인장시험한 결과를 나타내고 있다.

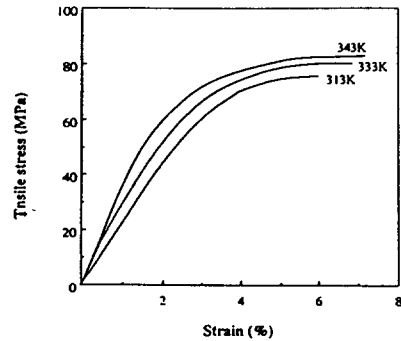


Fig. 10 Stress-strain curve of TiNi/Al composite at various temperature

그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 높아질수록 서서히 강도가 증가함을 알 수 있으며, 이는 역변태의 진행에 따른 점진적인 강도 상승 효과로 볼 수 있을 것이다.

Fig. 11은 TiNiCo/Al 복합재료와 TiNi/Al 복합재료를 여러 가지 온도에서 인장시험한 결과를 정량적으로 비교 검토한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiNiCo/Al 복합재료의 강도가 TiNi/Al 복합재료의 강도보다 전체적으로 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 TiNi 합금의 변태 온도보다 Co가 첨가된 TiNiCo합금의 변태온도가 훨씬 저하하여 비교적 낮은 온도 부근에서도 높은 강도를 나타내기 때문이라 생각된다.

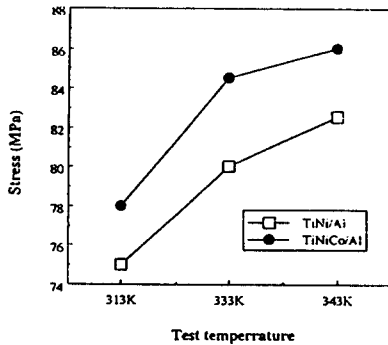


Fig. 11 Stress-strain curve of TiNi/Al and TiNiCo/Al at various temperature

#### 4. 결론

형상기억합금을 이용하여 분말야금법으로 제조되어진 TiNi/Al기 형상기억 복합재료의 지적특성과 강화기구에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. TiNi/Al기 형상기억복합재료의 인장강도는 TiNi 섬유의 함유체적률이 증가할수록 향상되었다. 이는 일반적인 금속복합재료의 경우와 마찬가지로 강화 섬유의 함유량 증가에 따른 섬유강화효과로 잘 설명된다.
2. TiNi/Al기 형상기억복합재료의 인장강도는 상온보다 고온에서 높았으며, 또한 예변형에 의하여 인장강도가 더욱 향상되어졌다. 이것은 고온에서 TiNi 섬유의 형상기억효과에 의하여 발생되어지는 지지 내의 압축잔류응력이 그 원인이라고 생각되어지며, 이러한 압축잔류응력은 예변형에 의해 더욱 증가된다.
3. TiNiCo 합금의 인장강도가 TiNi 합금에 비해 훨씬 높게 나타났으며, 이것은 TiNi 합금에 Co의 첨가에 따른 변태온도의 안정적인 저하 때문이다.
4. TiNiCo/Al 형상기억복합재료와 TiNi/Al 형상기억복합재료의 강도를 비교해 보면 TiNiCo/Al 복합재료의 강도가 TiNi/Al 복합재료보다 대체적으로 높게 나타남을 알았다. 이것은 섬유로 사용하고 있는 TiNi와 TiNiCo의 강도의 차이에 기인하는 것임을 알 수 있다.

1. 新エネルギー・産業技術総合開発機構, "スマートコンポジットに関する調査", 財団法人 次世代金属・複合材料研究開発協會, pp. 120~122, (1995)
2. Y. Furuya & Hishinada, Materials & Design, 12-1, pp. 21~27, (1991)
3. B. D. Agarwal, J. Broutman "ANALYSIS AND PERFORMANCE OF FIBER COMPOSITE", A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, pp. 71~72
4. 關口行雄, "Ti-Ni形状記憶合金のSMEサイクルによる機械的性質への影響, 日本工業材料, 第31巻 第1號, pp. 61~64, (1992)
5. H. Ehrenstein, "Production and Shape Memory Effect of Nickel-Titan", Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, pp. 1083~1086, (1986)
6. Yuanti Huang, Gueping Yang, Ping He, "The Investigation of Internal Friction Electric Resistance and Shape Change in NiTi Alloy During Phase Transformations", Scripta Metallurgica, Vol. 19, pp. 1033~1038, (1985)
7. C. M. Wayman, "形状記憶合金の應用", 日本金屬學會報, 第19巻, 第5號, pp. 26~32, (1980)
8. 박영철, 오세욱, 조용배, 허정원, 이명열, "형상기억합금의 반복변형특성과 피로현상에 관한 연구", 한국해양공학회지, 제6권 제11호, pp. 87~95, (1992)
9. 川口掄, 大橋義夫, 戸伏壽昭, "Ti-Ni合金の反復し變態の彈性特性", 日本機械學會論文集(A)篇, 第56巻 第521號, pp. 150~155, (1990)
10. 田村裕一, "豫荷重試験によるTiNi合金の應力有期變態", 日本金屬學會誌, 第50巻 第6號, pp. 546~554, (1986)
11. C. M. Wayman, T. W. Duerig, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys", Butterworth-Heinemann, pp. 3~20, (1990)
12. 堀川宏, 大塚 和弘, "Ni-Ti系形状記憶・超彈性合金" 日本金屬, Vol. 65, No. 1, pp.31~38, (1995)
13. Y. Suzuki and H. Horikawa. Proc. MRS, Vol. 246 pp.389, (1992)