

미세역학적 시험법을 이용한 단-섬유 형태 형상기억합금/에폭시 복합재료의 계면특성 및 응력-경화 감지능

장정훈 · 김평기 · 왕작가 · 이상일¹ · 박종만[†]

경상대학교 나노·신소재공학부/고분자공학전공, 공학연구원, ¹두산중공업 기술연구원
(2008년 8월 1일 접수, 2008년 8월 26일 수정, 2008년 9월 23일 채택)

Interfacial Properties and Stress-Cure Sensing of Single-Shape Memory Alloy (SMA) Fiber/Epoxy Composites using Electro-Micromechanical Techniques

Jung-Hoon Jang, Pyung-Gee Kim, Zuo-Jia Wang, Sang-Il Lee¹, and Joung-Man Park[†]

School of Materials Science and Engineering Research Institute Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

¹Corporation R&D Institute, Doosan Heavy Industries, Daejeon 305-811, Korea

(Received August 1, 2008; Revised August 26, 2008; Accepted September 23, 2008)

요약: 형상기억합금(SMA)의 구조는 부가된 온도 혹은 응력에 의해 마텐자이트로부터 오스테나이트로의 변화가 가능하다는 것은 잘 알려져 있다. 형상기억합금섬유의 자체 형상회복력으로 인해 응력과 온도가 적용되는 동안에 응력이나 경화 모니터링 센서 또는 작동기로서 사용되었다. 초탄성 현상은 연속적인 기계적 하중 하에서나 온도변화 중에 응력-변형률 곡선에서 확인되었다. 반복하중 실험을 통해 응력-변형률 곡선에서 나타난 초탄성 현상 구간이 나타나는 응력 이력현상이 발생함을 확인하였다. 이것은 형상기억합금섬유 혹은 에폭시에 함침된 형상기억합금섬유 복합재료가 반복하중으로 계면물성 저하로 인한 형상기억 회복 성능의 저하를 의미한다. 강성도가 큰 에폭시 사용과 형상기억합금섬유의 표면처리 이후 형상기억합금섬유와 에폭시 사이의 계면결합력의 증대에도 불구하고 유사한 불완전한 초탄성을 보여 주었다. 단-형상기억합금섬유/에폭시 복합재료 내부에 남은 잔류 열과 이에 따른 잔류 응력으로 인해 에폭시에 함침된 단-형상기억합금섬유에서는 경화과정에서 불완전한 회복을 나타냈다.

Abstract: It is well know that the structure of shape memory alloy (SMA) can change from martensite austenite by either temperature or stress. Due to their inherent shape recovery properties, SMA fiber can be used such as for stress or cure-monitoring sensor or actuator, during applied stress or temperature. Incomplete superelasticity was observed as the stress hysteresis at stress-strain curve under cyclic loading test and temperature change. Superelasticity behavior was observed for the single-SMA fiber/epoxy composites under cyclic mechanical loading at stress-strain curve. SMA fiber or epoxy embedded SMA fiber composite exhibited the decreased interfacial properties due to the cyclic loading and thus reduced shape memory performance. Rigid epoxy and the changed interfacial adhesion between SMA fiber and epoxy by the surface treatment on SMA fiber exhibited similar incomplete superelastic trend. Epoxy embedded single SMA fiber exhibited the incomplete recovery during cure process by remaining residual heat and thus occurring residual stress in single SMA fiber/epoxy composite.

Keywords: stress-cure sensing, superelasticity, shape memory alloy, electro-micromechanical technique, nondestructive evaluation

1. 서 론

복합재료 내 특성 감지는 함침되거나 접촉된 센서에 의해 이루어진다. 이런 센서의 내구성 감소와 성능

저하로 인하여, 센서 사용은 비용 증가가 필수적이였다. 하지만, 최근 섬유로 강화된 자체 감지 복합재료를 새로운 전기저항 측정 기술로 인해 비용 절감과 계면물성, 경화특징과 잔류응력 감지 연구에 사용되고 있다[1,2]. 특히, 센서로서 활용 가능한 형상기억합금 섬유는 마텐자이트/오스테나이트 상전이, 초탄성 반응

[†]Corresponding author: Joung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

과 형상 기억효과(SME) 같은 특징적인 물성을 나타낸다. 더욱이, 형상기억합금섬유는 온도 혹은 자체 변화율 센서 그리고 적용된 하중 변화 감지가 가능하다 [3,4]. 형상기억합금섬유 연구를 위해 사용된 전기-미세 역학적 실험법은 복합재료 내 변화를 모니터링, 미세손상 감지, 경화특징과 계면물성을 위한 새로운 비파괴 평가방법으로써 사용되었다[5-7].

형상기억합금은 마텐자이트 전이와 비틀림 효과로부터 형상기억과 일차적인 탄성 등의 독특한 물성을 얻는다. 형상기억합금 기술은 열역학적 하중을 계속해서 주는 동안에 가역적인 전이 과정에 크게 의존하고 있다. 이러한 관점은 거시적 효과 발견을 위해 균질화에 따른 연속 구조로부터 미세역학 또는 결정학상의 접근에 목적이 있다[8-11].

형상기억합금은 여러 가지 특징적인 물성을 지닌 지능형 물질의 하나이다. 형상기억합금은 높은 구동력과 지능뿐만 아니라 초탄성적인 특성과 형상기억 효과를 지니고 있다[12]. 초탄성 현상을 나타내는 환경적 온도는 오스테나이트 전이온도보다 낮으며 마텐자이트 전이에 의해 초탄성과 이력 효과를 유도하는 온도보다 높다[13].

본 연구에서는 경화 또는 연속적인 하중이 작용되었을 때 형상기억합금섬유 복합재료의 전기저항 측정을 통해 계면물성 특성평가를 하였다. 또한 경화 과정에서 온도와 저항도 변화를 측정함으로써 경화도에 따른 물성변화를 측정하였다. 이것은 비파괴 거동 연구를 위한 기술의 하나로써 연구되었다.

2. 실험

2.1. 실험재료

형상기억합금섬유는 일본의 Furukawa Techno materials 사의 제품으로 복합재료의 강화 섬유로 사용되었다. 기지재로 국도 화학의 에폭시 수지(YD-128)를 사용하였다. 경화제로는 훈츠만 페트로사(Huntsman Petrochemical Co)의 폴리프로필렌 디아민(Jeffamine D-400과 D-2000)을 사용하였다. 섬유 표면의 산 처리를 위해 중크롬산나트륨($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 황산(H_2SO_4)과 이차증류수(H_2O)를 사용하였다. 수산화나트륨과 알드리치(Aldrich Chemical Co.) 사의 (3-amino propyl) trimethoxysilane 또한 형상기억합금섬유의 표면처리를 위해 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. SMA 섬유의 표면처리

형상기억합금섬유를 80°C 중크롬산나트륨 용액 내에서 20분 동안 에칭하였다. 에칭 후 섬유는 중성적인 pH 조건이 될 때까지 증류수에 여러 차례 세척 후

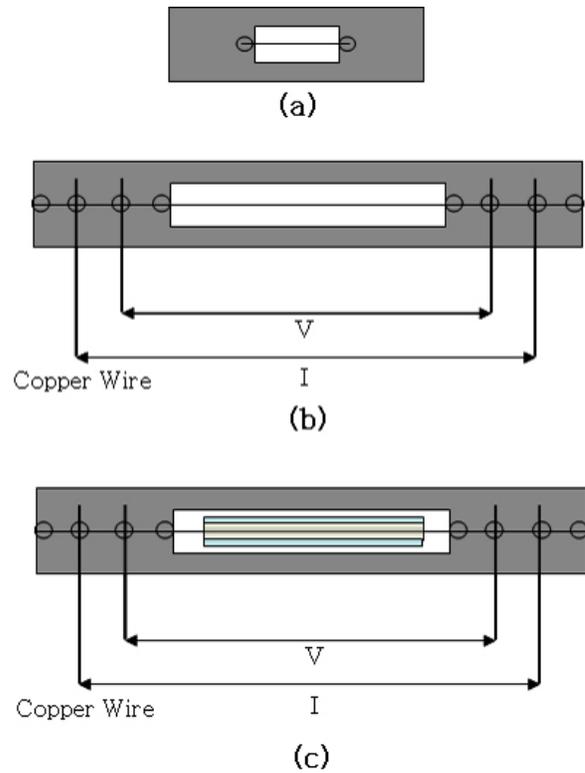


Figure 1. Schematic illustration of three-type testing specimens: (a) single fiber tensile test (b) electro-micromechanical test of single fiber and (c) electro-micromechanical test and cure monitoring of single fiber/epoxy composite.

80°C 오븐에서 건조하였다. 에칭 된 형상기억합금섬유는 0.5 wt% 아미노 실란 수용액 내에서 실온에서 1분 동안 담겨진 후 50°C 오븐에서 4시간 동안 담겨짐으로써 아미노 실란 커플링제로 처리하였다.

2.2.2. 시편 제작

Figure 1은 (a) 단섬유인장 실험과 (b) 단섬유 전기 미세 역학적 실험 그리고 (c) 전기 미세 역학적 실험 하에서 경화 모니터링을 위한 시편의 형상 그림을 보여 준다. 단-형상기억합금섬유/에폭시 복합재료의 전기저항은 반복적인 하중 하에서 전기적 물성과 비파괴 거동 내에서 경화 과정, 그리고 특징 변화를 평가하기 위해 모니터링 되었다. 반복적인 하중은 미니 인장 시험기(HIKS, Hounsfield Equipment Ltd., 영국)를 사용하였으며 전지 저항 측정을 위해 멀티미터(HP34401A)를 사용하였다. 테스트 스피드는 분당 0.5 mm이며 100 N 로드셀을 사용하였다.

2.2.3. 전기저항 측정

Figure 2는 반복하중 하에서 전기저항과 경화온도에

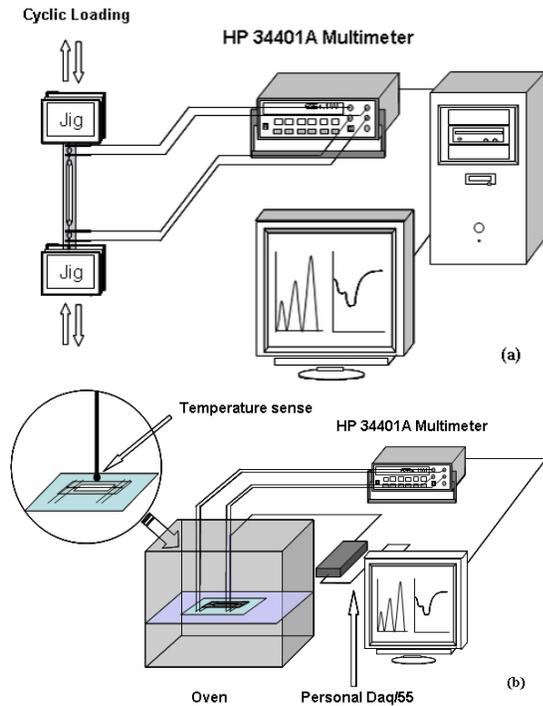


Figure 2. Experimental systems for the measurement: (a) electrical resistivity with cyclic loading test and (b) electrical resistivity with temperature or curing.

따른 전기저항 측정을 위한 장치도를 보여준다. 전기 저항은 경화과정과 반복적인 하중의 적용 하에서 경화되는 동안 디지털 멀티미터를 사용하여 측정되었다. 반복하중 시험법은 100N 로드셀의 미니 인장시험기를 사용하여 측정되었다. 비저항 ρ 도는 전기적 저항 R , 전기적 접촉 길이 L_{ec} , 전도성 섬유 단면적 A 의 관계에 따라 결정된다[14].

$$\rho = \left(\frac{A}{L_{ec}} \right) \times R \quad (1)$$

3. 결과 및 토의

3.1. 하중과 온도에 따른 형상기억합금섬유의 형상기억 효과

Figure 3은 형상기억전이 동안에 발생하는 결정구조의 변화를 보여준다. 형상기억 영향은 결정 내에서의 온도, 하중과 결정 형태 변화에 관계된다. 체심입방정 정육면체 미세구조를 가지는 오스테나이트 상은 가열될 때 형상기억합금으로 변한다. 냉각 시 형상기억합금의 변화는 마텐자이트의 다양한 변화의 공존이 이루어짐에 따라 보다 단단한 단사정계 구조를 가지는 마텐자이트 상으로 변화된다.

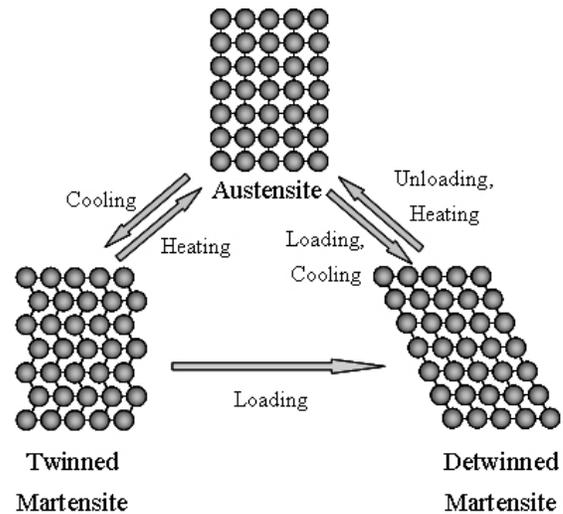


Figure 3. Schematics of change of crystal structure during shape memory behavior.

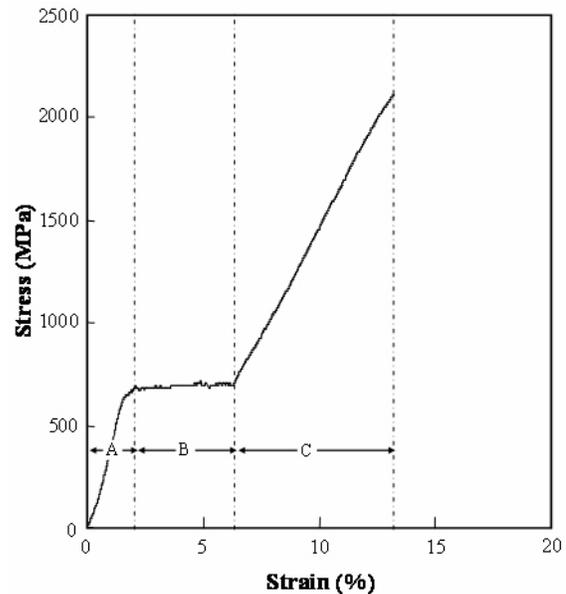


Figure 4. Stress-strain curve of a single SMA fiber.

형상기억합금섬유에 적용된 응력은 형상기억합금의 특징적인 변화에 큰 영향을 받게 된다[15,16]. 마텐자이트계로의 변환은 응력과 온도에 관계 되는데, 온도의 감소는 증가된 응력과 안정화된 마텐자이트 구조를 나타낸다.

Figure 4는 인장 하중 하에서 단 형상기억 합금섬유의 전형적인 응력-변형률 곡선을 보여준다. 그래프는 적용된 응력 하에서 결정 구조를 기본으로 세 개의 영역으로 구분될 수 있다. A 영역은 결정구조가 쌍정을 이루는 마텐자이트이다. 반면, B 영역은 전단 응력

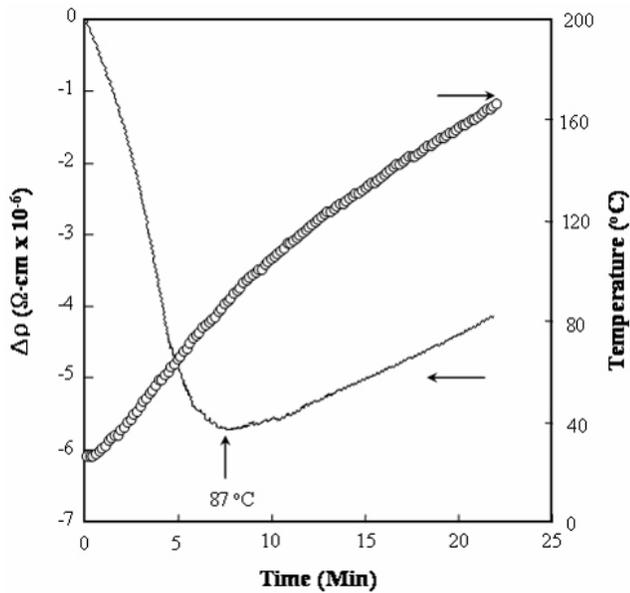


Figure 5. Change in electrical resistance, $\Delta\rho$ with temperature.

으로 인해 비틀린 마텐자이트로부터 단상 결정 구조로 변화되면서 초탄성 거동을 나타낸다. C 영역은 완전한 단상의 마텐자이트 구조의 결과이다.

Figure 5는 온도에 따른 비저항, $\Delta\rho$ 의 변화를 보여준다. 비저항은 실온에서 87°C까지 급격히 감소되었으며, 이후 160°C까지 온도가 증가함에 따라 지속적으로 증가하였다.

3.2. 반복하중 하에서 순수 형상기억 섬유와 단-형상기억합금섬유/에폭시 복합재료의 전기저항 변화

Figure 6은 순수 형상기억합금섬유와 에폭시에 함침된 형상기억합금섬유의 반복하중 하에서 응력-변형률 곡선을 나타낸다. 반복 사이클은 화살 방향으로 진행하였으며 이력현상 역시 화살 방향으로 조금씩 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 초탄성 거동과 큰 이력 현상은 명백히 모든 경우에서 나타난다. 이것은 최대 응력에서의 변형률은 순수한 섬유의 변형률에 비해 에폭시 내에 함침된 섬유에서 더 적은 변형률을 나타낸다. 이 차이는 형상기억합금섬유와 에폭시 기지재료 사이에 일어날 수 있는 섬유, 기지재료의 결합력에 의한 제한된 슬립과 변형 때문이라 추정된다.

Figure 7은 순수 형상기억합금섬유와 에폭시에 함침된 형상기억합금섬유의 반복하중 하에서 응력-변형률 곡선의 비슷함을 보여준다. Figure 7의 반복하중 실험은 동일한 응력을 주었을 때 변형률과 저항도의 변화를 측정하였다. 따라서 형상기억합금섬유/에폭시 복합재료 (b) 경우 순수 형상기억합금섬유 (a)의 사이클 시간보다 훨씬 짧다. 이것은 (b)의 결과는 (a)과 동일한

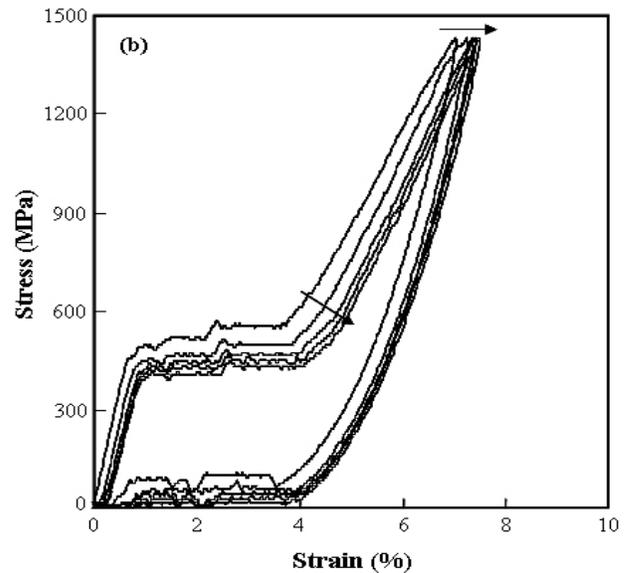
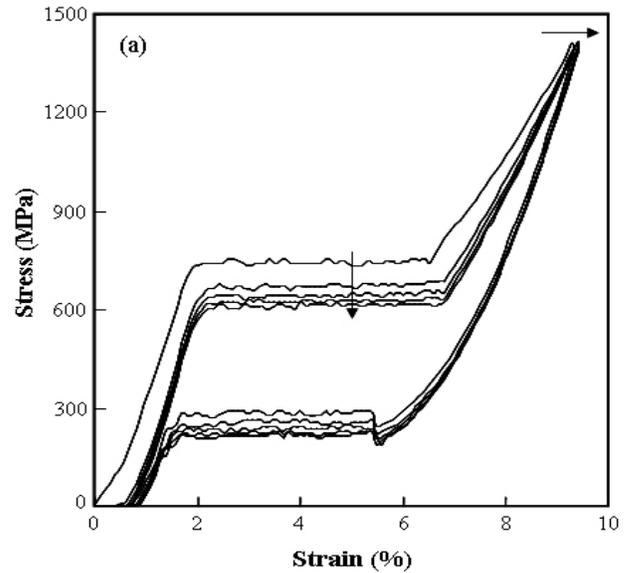


Figure 6. Stress-strain curves from cyclic loading test of single SMA fiber: (a) without epoxy matrix and (b) with epoxy matrix.

응력이 주어졌을 때 에폭시에 의해 섬유가 함침 되기에, 더 적은 변형률이 나타났기 때문이다. 사이클이 반복됨에 따라 초탄성 현상이 나타나기 시작하는 수평영역에서의 응력 값이 감소됨을 화살표를 통해서 확인할 수 있다. 이는 이력현상과 동일한 결과이다.

Figure 8은 순수한 형상기억합금섬유와 단-형상기억합금섬유/에폭시 복합재료를 시간에 따른 연속적인 동일 하중 하에서 응력, 변형률 그리고 전기저항의 변화를 보여준다. 그림은 반복하중 하에서 전기저항의 변화는 계면 결합 조건의 영향에 따라 어떻게 달라지는지

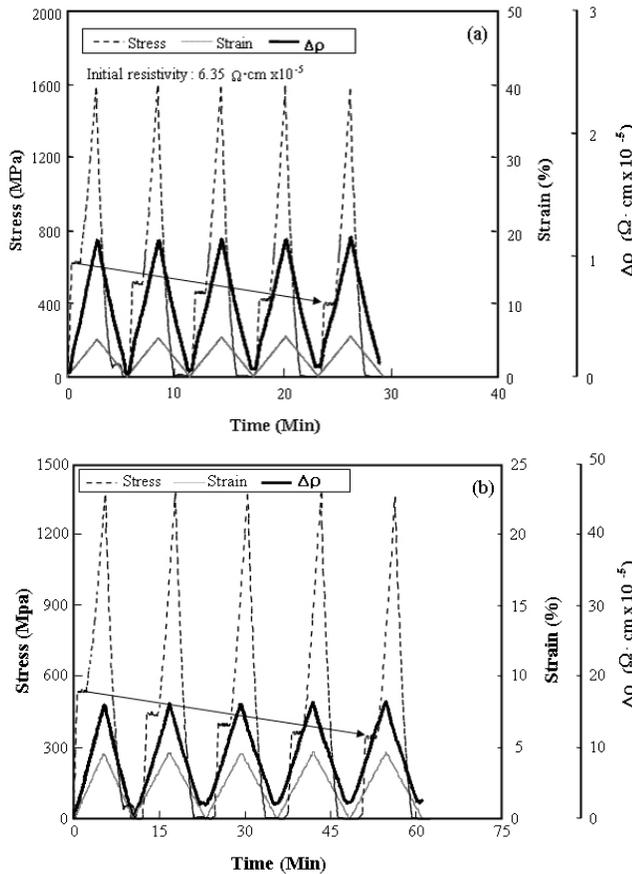


Figure 7. Shows stress, strain and change in electrical resistance under cyclic loading/unloading: (a) bare SMA fiber and (b) single SMA fiber/epoxy composite.

를 증명해 준다. 일반적인 에폭시 내 SMA 섬유에 비해서 큰 강성도 에폭시 기지를 사용한 경우, 응력전달은 크지만, 전기적 저항이 처음 상태로 되돌아오지 못하는 것은 섬유와 지지 사이에 계면 결합의 저하로 인하여 미세한 슬립이 연속적으로 발생하기 때문이다. 이와 비교하여, SMA 섬유에 표면처리를 한 경우에는 일단 응력전달이 미처리에 비하여 좀 더 증대하였으며, 전기저항이 거의 완전하게 회복하였다. 그럼에도 불구하고 여전히 유사한 불안정한 초탄성 결과를 보여 주었다.

3.3. 경화 중 전기 저항의 변화

Figure 9(a)는 30°C에서 150°C까지 증가된 후에 30°C로 돌아올 때까지 천천히 감소된 온도에 따른 저항을 보여 준다. 87°C, 150°C 그리고 55°C의 세 가지 전이점은 전기저항의 변화를 나타낸다. 이것은 Figure 3의 내용과 같이 전기적 변화는 마텐자이트에서 오스테나이트로 혹은 오스테나이트에서 마텐자이트로 결정 구조가

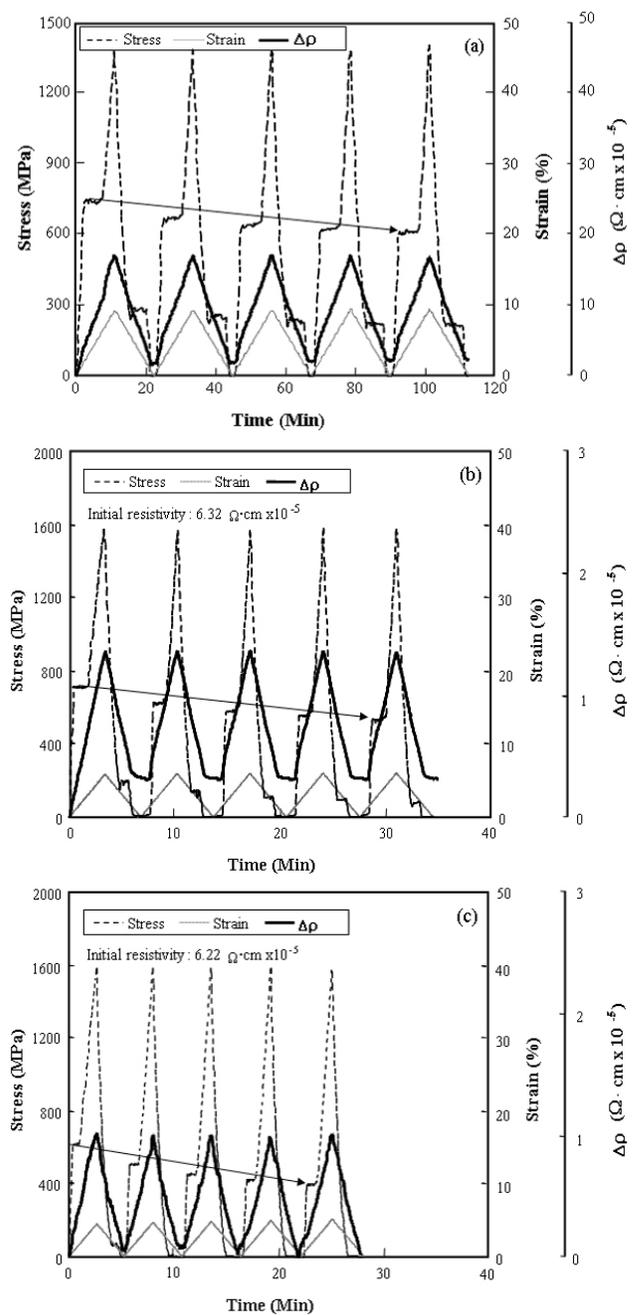


Figure 8. The changes in electrical resistance under cyclic loading of single SMA fiber/epoxy composites embedded: (a) a conventional epoxy matrix (b) a rigid epoxy matrix and (c) a rigid epoxy with the silane modification.

변화되기 때문이다. Figure 9(b)는 순수한 형상기억합금 섬유와 형상기억합금 섬유가 함침된 에폭시에 따른 전기저항을 보여준다. 전기저항은 두 가지 경우 모두 온도에 따른 반응이다. 전기저항이 실온으로 떨어지는 동안

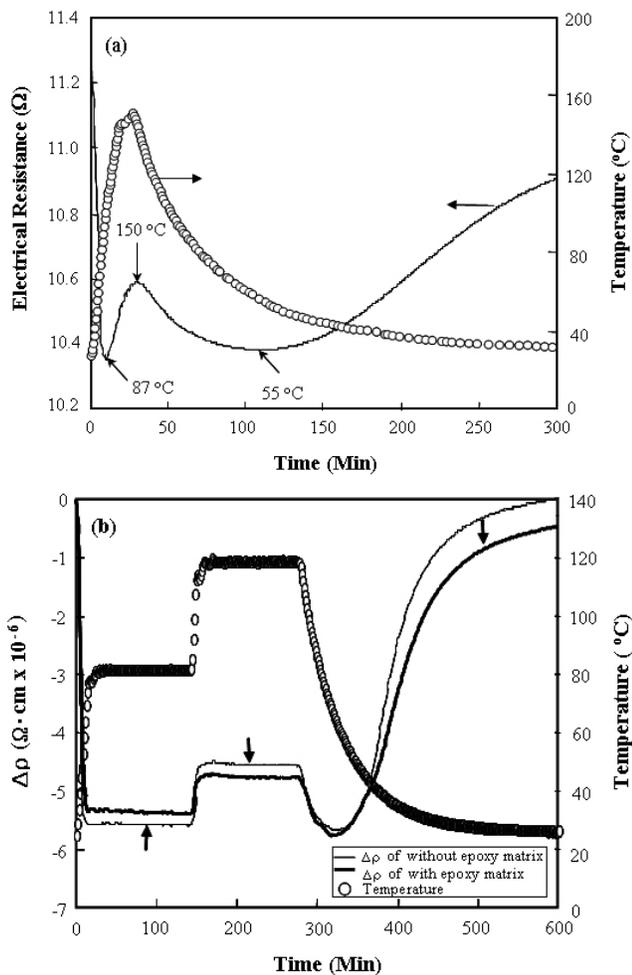


Figure 9. The change in electrical resistance versus time of a SMA fiber with: (a) the temperature change and (b) curing temperature.

초기 값으로 회복하지 못하는 것은 에폭시에 함침으로 생긴 잔류 열과 잔류 응력 때문인 것으로 고려된다.

4. 결 론

형상기억합금섬유의 인장 실험을 통해 일정 하중에서 초탄성 구간이 발생함을 확인하였다. 반복적인 하중 하에서 형상기억합금섬유는 응력에 의한 이력현상을 나타냈다. 또한 인장 실험을 통해 확인한 초탄성 구간에 필요한 하중 또한 이력현상을 나타내었다. 이것은 형상기억합금섬유의 물성과 초탄성 현상의 연관성을 설명해준다.

형상기억합금섬유를 에폭시에 함침한 계면물성의 변화로 인한 초탄성의 변화를 확인하였다. 이것은 반복적인 변형률을 주었을 때 동일한 변형률을 주는데

필요한 시간으로 확인 하였다. 또한, 에폭시에 함침함으로써 형상기억합금섬유는 초탄성 구간이 나타나는 응력의 세기가 감소되었다. 전기저항의 변화가 에폭시에 함침 되지 않은 형상기억합금섬유에서 연속적인 반응과 비교하여 확인하였다.

온도에 따른 저항의 변화는 87°C, 150°C 그리고 55°C의 3개의 변환점을 나타내었다. 이것은 온도 변화에 따른 결정구조 변화 때문으로 사료된다. 경화과정에서 나타난 온도 변화에 따른 저항의 측정은 모니터링 센서로 적용 가능함을 보여주는 결과이다.

감사의 글

장정훈은 2단계 BK21 프로그램의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. M. Bontea, D. D. L. Chung, and G. C. Lee, *Cem. & Conc. Res.*, **30**, 651-659 (2000).
2. B. Frakhanel, E. Muller, T. Frakhanel, and W. Siegel, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 1821-1825 (1998).
3. A. V. Srinivasan and D. M. McFarland, Cambridge University Press, Cambridge (2001).
4. N. Nayan, Govind, C. N. Saikrishna, K. V. Ramaiah, S. K. Bhaumik, K. S. Nair, and M. C. Mittal, *Mater. Sci. Eng. A*, **465**, 44-48 (2007).
5. J. M. Park, D. S. Kim, S. J. Kim, P. G. Kim, D. J. Yoon, and K. L. DeVries, *Compos. Part B*, **38**, 847-861 (2007).
6. X. Wang and D. D. L. Chung, *Compos. Interf.*, **3**, 277-281 (1998).
7. X. Wang and D. D. L. Chung, *Compos. Interf.*, **5**, 191-199 (1998).
8. K. R. Rajagopal and A. R. Srinivasa, *Int. J. Plasticity*, **14**, 945-967 (1998).
9. K. R. Rajagopal and A. R. Srinivasa, and Z. Angew, *Math. Phys.*, **50**, 459-496 (1999).
10. V. S. R. Guthikonda, M. K. Kiran, S. M. Sivakumar, and A. R. Srinivasa, *Nonlinear Anal-Real*, **9**, 990-1011 (2008).
11. D. Roya, V. Buravalla, P. D. Mangalgiri, S. Allegavi, and U. Ramamurty, *Mater. Sci. Eng. A*, **494**, 429-435 (2008).
12. X. B. Zuo, W. Chang, A. Q. Li, and Q. F. Chen, *Mater. Sci. Eng. A*, **438-440**, 1150-1153 (2006).
13. N. A. Smith, G. G. Antoun, and A. B. Ellis, *Crone*.

- Compos. Part B*, **35**, 1307-1312 (2004).
14. J. M. Park, D. S. Kim, and S. R. Kim, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 847-861 (2004).
15. J. M. Park, S. I. Lee, K. W. Kim, and D. J. Yoon, *J. Colloid Interf. Sci.*, **237**, 80-90 (2001).
16. Z. G. Wei and S. J. Miyazaki, *Mater. Sci.*, **33**, 3743-3762 (1998).