

분말야금법을 이용한 Ti-Ni 섬유강화 형상기억복합재료 특성에 관한 연구

박민식*, 윤두표 (동아대학교 대학원)

박영철 (동아대학교 기계공학과)

Abstract In the present paper, We have tried to reconfirm the " Intelligent" material properties using both the sintered TiNi/Al(1100) matrix composite by powder metallurgy method. By using these specimen, Shape memory strengthening effect in tensile strength and fatigue crack propagation above inverse transformation temperature of TiNi fiber were investigated. More over, by SEM observation, the effect of the residual stress at the interface between Al matrix and TiNi fiber and some brittle precipitation layers such as inter metallic compounds on fracture mechanisms was metallurgically discussed.

key words : intelligent material(지적재료), composite(복합재료), shape memory strengthening effect(형상기억 강화효과), transformation(변태)

1. 서론

금속복합재료(metal matrix composite, MMC)는 기존의 금속재료에 비하여 비강성, 비강도 뿐만 아니라 내열성, 내마모성 등이 뛰어나기 때문에 현재 각광받는 신재료 중의 하나이다.

그러나, 이러한 금속복합재료의 강도개선에 있어서 가장 문제점으로 지적되고 있는 것은 바로 기지 내의 열적 잔류응력에 의한 복합재료의 강도저하라 할 수 있다.

즉, 금속복합재료는 기지의 열팽창계수(Coefficients of thermal expansion, CTE)가 섬유에 비하여 대단히 크기 때문에 복합재료 제조시 두 재료의 열팽창계수 차이에 기인하여 기지내에는 인장응력이 잔류하게 되며, 이와같은 열적 인장잔류응력은 복합재료의 강도를 저하시키는 요인이 되므로 항상 문제점으로 지적되고 있다.

따라서, 복합재료의 강도를 개선하기 위하여서는 내부 인장잔류응력을 없애는 것이 필수적이라 할 수 있으며, 보다 나아가 역으로 복합재료의 기지 내에 인장잔류응력 대신에 압축잔류응력을 발생시킨다면 복합재료의 강도는 압축잔류응력의 영향에 의하여 크게 향상되어질 것이다.

본 연구에서는 이와같은 압축잔류응력을 발생시키기 위한 방법인 상변태에 의한 체적변화를 이용하여 고강도 복합재료 개발에 대하여 검토하였다.

형상기억합금(Shape Memory Alloy, SMA)은 온도 및 응력변화에 의하여 상변태를 일으켜서 큰 체적변화가 유발되므로 고강도 복합재료 개발을 위한 섬유재료로서 최적재료라고 할 수 있으며, 뿐만아니라 형상기억합금 중에서 TiNi합금은 우수한 기계적 특성은 물론 온

도감지와 구동기구 그리고 시간적기억, 회복가능 등의 지적재료의 조건을 전부 갖추고 있으므로 지적복합재료의 섬유재료로서는 최적재료라고 할 수 있다.⁽¹⁾

따라서 본 연구에서는 이와같은 우수한 지적특성과 상변태에 의한 체적변화의 특성도 아울러 겸비한 형상기억합금을 섬유로 이용하여 소결한 분말야금법으로 형상기억복합재료를 시료로 제작하여, 우선 형상기억효과에^{(2)~(4)} 의하여 발생한 압축잔류응력이 복합재료의 강도향상에 미치는 영향을 정량적으로 검토함은 물론, 아울러 그 지적 특성에 대하여서도 명백히 밝혀냄으로서 형상기억복합재료가 우수한 지적복합재료로서의 가능성을 명확히 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2-1. 형상기억복합재료의 제조

본 연구에서 사용한 강화섬유로서는 일본 관동특수강(주)에서 제작 시판한 직경 0.4mm인 냉간가공된 Ti-Ni 50% 형상기억합금 wire를 사용하였으며 TiNi/Al 복합재료는 분말야금법으로 제조하였다. 분말야금법의 제조에 있어서는 진용담형(40mm×60mm×2mm)에 기지금속인 평균직경 8 μ 의 순 Al 분말을 채운 후, TiNi wire를 순 분말 중에 길이 방향으로 배열시킨 다음 유압press를 이용하여 200MPa로 실온 압분한 후 510 $^{\circ}$ C~630 $^{\circ}$ C의 6단계의 온도로 변화시켜 진공(2×10^{-4} torr)소결하여 시료를 제작하였다.

Fig. 1은 시료의 제조과정을 모식도로서 나타낸 것이다.

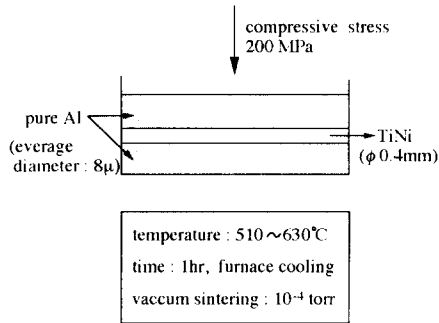


Fig. 1 Manufacturing of TiNi/Al composite

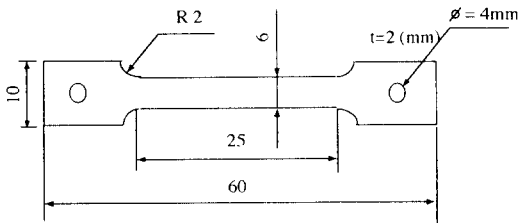


Fig. 2 Geometry of tensile specimen

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

Fig. 3은 형상기억복합재료의 내부에 압축잔류응력을 발생시키기 위하여 본 연구에서 실시한 가공열처리 process와 강화기구를 모식적으로 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 a)와 같이 가공 제작한 TiNi/Al 형상기억복합재료를 b)단계에서 TiNi 형상기억합금의 형상기억온도인 773K에서 30분간 가열처리하여 TiNi fiber에 형상기억 열처리를 실시한 후 방수 냉각하여 TiNi fiber를 마르텐사이트상으로 만든다. 이와같이 마르텐사이트상으로 된 TiNi fiber는 대단히 연화되어 지지금속 Al보다 더욱 낮은 강도를 갖게 된다. 그러나 본 연구에서는 분말야금법으로 TiNi/Al 형상기억복합재료를 제조하므로 제조시에 온도를 510~630°C로 진공 소결하였으므로 이와같은 열처리 과정을 생략하였다.

c) 단계에서는 인장하중에 의하여 3%의 예변형을 가한다. 그러면 지지금속인 Al은 소성변형되나, TiNi fiber는 마르텐사이트상 그대로의 초탄성영역에 있다. 이와같이 예변형이 가하여진 복합체를 d)단계에서와 같이 다시 A_f 온도 이상인 363K로 재가열하면 TiNi fiber는 마르텐사이트상에서 오스테나이트로 역변태가 일어남으로써 d)단계에서 가하여진 초탄성영역에 해당하는 예변형은 형상기억효과에 의하여 수축되어 원래의 b)상태로 되돌아간다. 이에 반하여 지지금속인 Al은 온도변화에 따라 변형이 일어나지 않으므로 따라서 구속을 받게 되므로 섬유 내부에는 인장응력이 발생하고, 지지내부에는 역으로 압축응력이 발생하게 되어 재료가 강화된다

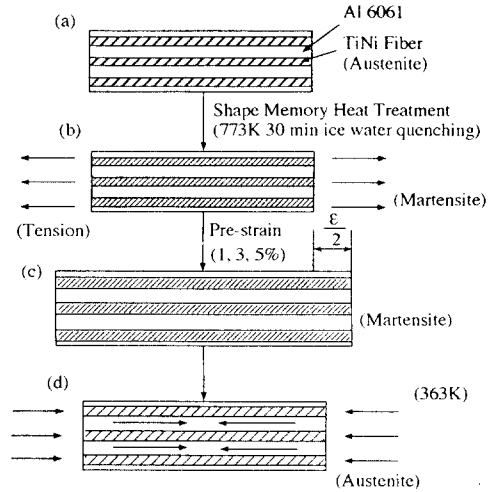


Fig. 3 Heat treatment of the shape memory fiber/metal matrix composite

2-2 실험방법

본 연구는 크게 두 가지 방향으로 연구를 하였다. 우선 첫째로 형상기억복합재료에 있어서 강화기구와 지지특성을 발휘하는데 중점적인 역할을 하는 섬유재료인 TiNi wire의 형상기억특성에 대하여 우선적으로 검토하였으며, 그 후 형상기억복합재료의 강도특성 및 지지특성에 대하여 검토하였다.

본 연구에서는 구입한 TiNi wire를 773K에서 30분간 진공열처리하여 형상기억열처리를 실시한 후 수냉을 한 시험편에 대하여 94, 150, 180, 250MPa의 각 일정응력 하에서 가열냉각에 따른 변태 변형률-온도 Hysteresis 특성을 측정정한 후 그 신도로부터 각 응력 상태에서의 TiNi wire의 변태온도 (M_s , M_f , A_s , A_f)를 구하였다. 또한, TiNi wire의 고온 인장 특성은 오토그래프 인장시험기를 이용하여 20°C, 40°C, 60°C, 90°C의 온도에서 각각 측정하였다.

한편, 형상기억복합재료의 지지특성에 대하여서는 분말야금법으로 제작된 TiNi/Al 시험편에 대하여 최적 소결온도를 도출하기 위하여 510°C, 530°C, 550°C, 570°C, 600°C, 630°C에서 각각 1시간 진공소결한 시료를 Instron시험기에서 상온 및 고온인장 시험을 하였다. 또한, 예변형에 의한 잔류응력이 복합체의 강도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 인장시험기를 이용하여 3%의 영구변형을 가하였으며, 가공처리가 완료된 시료에 대하여서는 인장시험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 TiNi 형상기억합금의 변태 및 기계적 특성

Fig. 4는 TiNi wire를 20°C, 40°C, 60°C, 90°C에서 인장시험한 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와같

이 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, 곡선을 전체적으로 탄성구역, 초탄성구역, 경화구역의 3구역^{(5),(6)}으로 나눌 수 있으며, 가열에 의하여 회복될 수 있는 초탄성영역의 변형율이 1~6%가 됨을 알 수 있다. 따라서 TiNi wire를 이용하여 형상기억복합재료를 제작할 경우 이용할 수 있는 예변형이 대체적으로 최소 1%에서 최대 6%정도 이용할 수 있음을 알 수 있다.

한편, TiNi합금은 온도가 높아지게 되면 조적이 마르텐사이트에서 오스테나이트상으로 역변태함에 따라 항복강도와 탄성률은 증가하며 응력-변형을 선도의 형상도 일반적인 금속의 선도와 거의 같은 형상으로 변화됨을 알 수 있다. 따라서, TiNi형상기억합금은 저온의 마르텐사이트상에서 가열함에 따라 오스테나이트상으로 변태됨과 아울러 큰 가공경화현상을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 일정하중 하에서의(94MPa) 변태 변형률과 온도와의 관계를 검토하여 A_1 와 M_s 를 구하여 본 결과 339K와 304K임을 알았다.

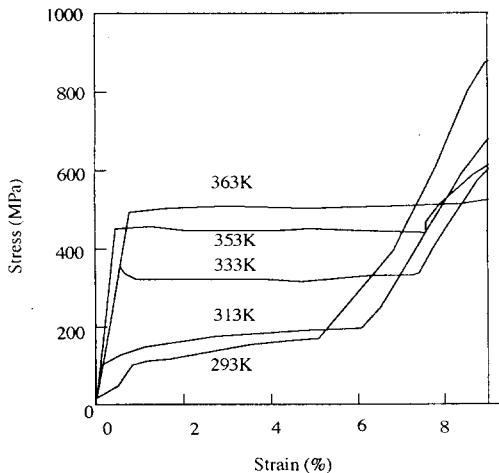


Fig. 4 Stress-strain curve of Ti-Ni wire at various temperature

3-2 형상기억복합재료의 강도특성

Fig. 5는 분말야금법으로 제작된 Al모재의 소결온도에 따른 인장특성을 검토한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 인장강도는 570℃에서 최대를 나타낸 후 소결온도가 높을수록 저하됨을 알 수 있다. 또한, 변형률은 본 연구의 소결온도 범위에서는 대체적으로 10%이상의 큰 변형률을 나타냄을 알 수 있다.

따라서, 일반적으로 형상기억복합재료를 제작할 경우 예변형을부가한 후 가열에 의하여 형상수축을 유발하여 모재내부에 압축잔류응력을 발생시킴으로써 재료의 가공경화 및 균열패쇄작용을 일으키도록 한다. 이때,

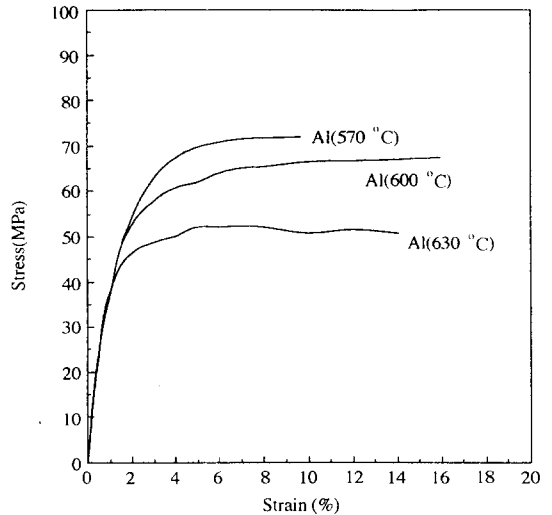


Fig. 5 Stress-strain curve of Al matrix

보다 큰 압축잔류응력발생을 위하여 TiNi합금의 최대 초탄성변형영역을 이용하여야 하며, 이는 앞의 Fig. 4의 결과로부터 본 연구의 TiNi합금의 경우 5%정도가 최대 로 이용될 수 있는 예변형으로 할 수 있으며, 따라서 5%까지의 예변형을 견딜 수 있는 기계적성질을 갖는 모재를 선택하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 이상의 관점에서 보면 분말야금법으로 제작된 TiNi/Al복합재는 Fig. 3과 같은 가공열처리에도 충분히 변형을 견딜 수 있다는 것을 알았다.

Fig. 6은 분말 야금법으로 제작된 섬유 체적율이 3%인 TiNi/Al 형상기억복합재료의 소결온도에 따른 상온 인장강도를 검토한 결과이다.

소결온도가 570℃일 때가 가장 높은 인장강도를 나타내고 있으며 600℃ 그리고 630℃ 순으로 소결온도가 높을수록 복합재료의 강도는 저하됨을 알았다. 따라서 본 연구의 TiNi/Al 복합재료의 최적 소결온도가 570℃임을 확인할 수 있었다. 그러므로 이하의 본 연구에서는 570℃로 소결처리한 시료를 중심으로 연구를 수행하였다.

또한, 변형율을 비교하여 보면 순 Al의 변형율에 비해 TiNi/Al 복합재료의 변형율이 크게 줄어 들었음을 알 수 있다. 실제로 모재가 큰 변형율을 나타내었으므로 5%의 예변형을 가할 수 있을것으로 생각되었으나 TiNi/Al 복합재료의 변형율은 그림에서 보는 바와 같이 변형율이 6% 정도로 크게 저하하여 분말야금법으로 제작한 TiNi/Al 복합재료에는 5% 이상의 예변형을 가질 수 없음을 알았다. 따라서, 본 연구에서는 3% 이하의 예변형을 적용하여 예변형에 의한 압축잔류응력의 강도 향상효과에 대하여 검토하였다.

Fig. 7은 분말야금법으로 제작한 TiNi/ Al 형상기억복합재료의 섬유체적률에 따른 363K의 고온 인장강도의 변화를 검토한 결과이다. 비교를 위하여 앞의 상온에서의 결과도 함께 표시하였다. 고온강도도 상온에서와 마찬가지로 체적율이 높아질수록 높게 나타남을 알 수 있다.

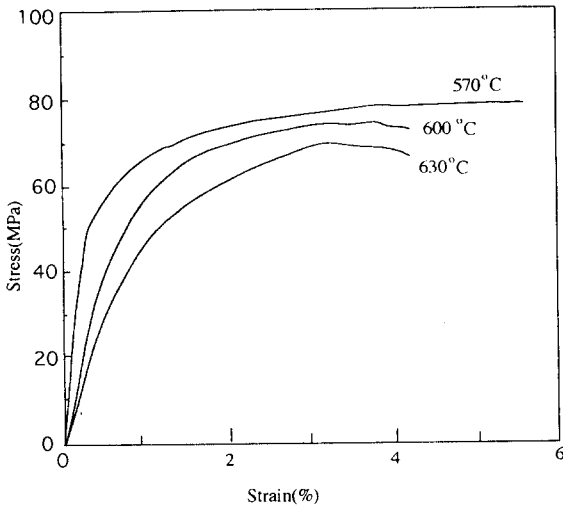


Fig. 6 Stress-strain curve for TiNi/Al composite ($V_f = 3\%$)

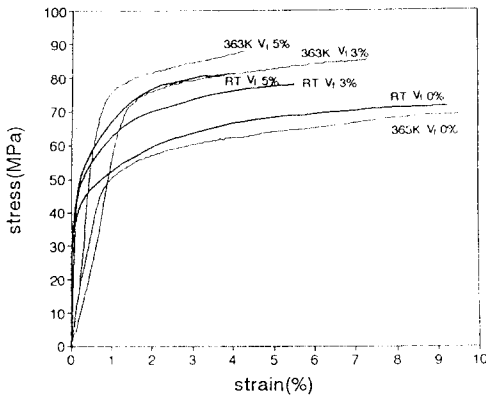


Fig. 7 Stress-strain curve of TiNi/Al composite at 363K and room temperature

또한, 각 체적율에서의 상온강도와 고온강도를 비교하여 보면 체적율이 0%의 순 Al에 있어서는 상온 인장강도가 고온 인장강도보다 높게 나타나나, 섬유가 함유된 형상기억복합재료에서는 체적율이 3%, 5% 함유된 모든 시료에서 고온 인장강도가 상온 인장강도보다 오히려 높게 나타남을 알 수 있으며 그 증가의 폭은 3%보다 5%가 크다는 것을 알 수 있다.

이와같이 복합재료에서 상온강도보다 363K의 강도가 높게 나타나는 이유는 기지금속인 Al은 상온 보다 고온에서 강도가 낮아지나 섬유로 사용하고 있는 TiNi는 앞의 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상온에서는 마르텐사이트 조직으로 대단히 연화하여 낮은 강도를 보이나, 363K의 A_f 온도 이상의 온도에서는 조직이 마르텐사이트에서 오스테나이트로 변태되어 강도가 500MPa로 상온강도의 약 3배 이상의 강도를 나타내므로 이와같은 섬유의 고온강도의 증대로 인하여 복합재료에서는 오히려 고온강도가 상온강도보다 높아지는 것이라 할 수 있다.

이와같이, 예변형에 의하여 복합재료의 강도가 향상되

어지는 것은 앞에서 설명한 바와 같이 상온에서 예변형에 의하여 복합재료내의 섬유와 기지는 전부 변형되어졌으나 실험온도인 363K로 복합재료를 가열하면, 섬유의 경우 TiNi 합금의 열탄성 특성에 의하여 A_f 변태온도 이상의 본 실험온도 363K에서 오스테나이트로 변태되므로 변형이 없는 원 상태로 수축되나, Al기지지금속의 경우에는 고온에서도 3%의 예변형이 그대로 소성변형으로 잔류하게 되므로, 결국 섬유와 기지조직의 팽창의 차이에 의하여 기지내에는 압축잔류응력이 발생하게 된다. 이와같은 기지내에 발생된 압축잔류응력의 영향에 의하여 강도는 향상되어 진다고 설명할 수 있다.

Fig. 8은 압축잔류응력과 예변형이 복합재료의 강도향상에 미치는 영향을 검토한 결과이다.

그림에서 보는 바와 같이 복합재료의 강도는 섬유 강화에 의하여 체적율이 높아질수록 강도가 향상되어짐을 확인할 수 있었으며, 뿐만아니라, 예변형에 의하여서도 강도향상을 확인할 수 있었다.

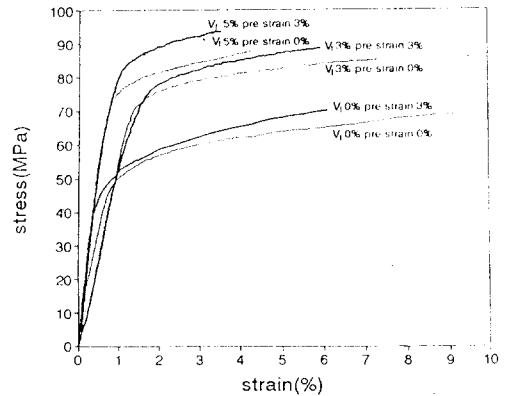


Fig. 8 Stress-strain curve of TiNi/Al composite at 363K

4. 피로계열특성

Fig. 9는 TiNi 형상기억효과가 피로균열 전파속도에 미치는 영향을 검토하기 위해 피로균열 시험을 실시한 결과 a-N선도로 나타낸 그림이다.

피로는 반복횟수의 증가에 따라 균열길이가 급격히 증가함을 보인다. 그러나 균열길이 $a=3.5\text{mm}$ 에서 상온에서 60°C 부근으로 온도가 증가한 후 뚜렷한 균열진전 제이가 나타남을 알 수 있다. 이것은 균열선단 주위의 TiNi 섬유의 압축응력에 의한 것으로 생각되어 진다.

Fig. 10은 균열진전 저지를 위한 중첩효과를 알기위해 TiNi fiber의 체적률 3%의 시료에 대해서 각각의 예변형률 0%, 1%를 가한 실험에 대하여 상온과 60°C에서 피로 균열진전 결과는 예변형률을 가지지 않는 경우에도 상온보다 60°C에서의 피로균열진전 속도가 느리나 예변형률을 가지지 않는 경우에도 상온보다 60°C에서의 피로균열진전 속도가 느리나 예변형률 가지면 그 효과는 대단히 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 균열선단의 TiNi 섬유에 수반되는 국부적 단계의 변태효과와 균열

선단의 국부적인 응력집중에 기인하며 이와같은 TiNi 함유의 예변형에 의한 기지적 압축효과로서 복합재료의 균열진전 저지에 대단히 큰 효과가 있다는 것을 알 수 있다.

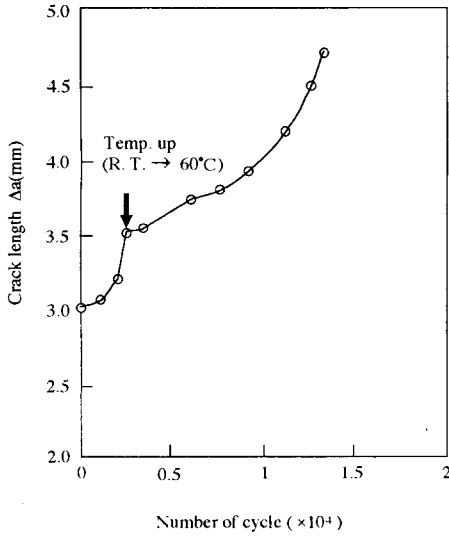


Fig. 9 Correlation between da/dN in TiNi/Al composite ($V_f=3\%$) before after increase of temperature from R.T to 60°C ($=A_f$)

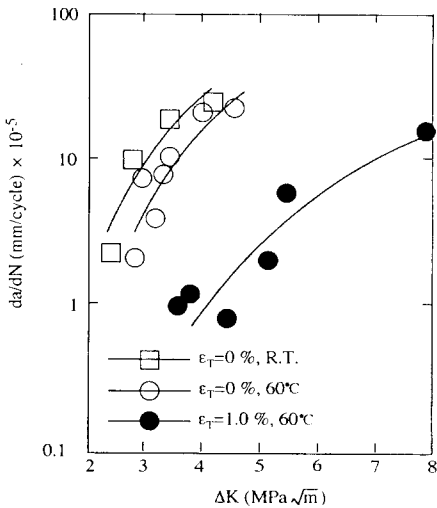


Fig. 10 Relationship between da/dN and ΔK

5. 결 론

형상기억합금을 이용하여 분말야금으로 제조되어진 TiNi/Al 형상기억 복합재료의 지적특성에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. TiNi/Al 형상기억복합재료의 강도는 TiNi 함유의 함유체적률이 증가할수록 높게 나타나고, 이는 체적률의 증가에 따른 함유강화효과로 설명되어 진다.
2. TiNi/Al 형상기억복합재료는 예변형이 강도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있으며, 이것은 TiNi 함유의 형상기억효과에 의하여 발생되어지는 기지의 압축잔류응력의 발생에 기인한다고 생각되어 진다.
3. TiNi fiber의 역변태온도 부근인 60°C 에서 균열진전 제어가 있음을 알 수 있으며, 또한 TiNi fiber의 예변형이 복합재료의 균열저지에 큰 효과가 있음을 알 수 있었다. 이는 균열선단 주위의 fiber의 압축응력 때문이라고 생각되어 진다.

* 참고문헌 *

1. Y. Furuya & Hishinada, Materials & Design, 12-1, pp 21~27, (1991)
2. 關口行雄, "Ti-Ni形狀記憶合金의SME사이클による機械的性質の影響", 日本工業材料, 第31卷 第1號, pp 61~64, (1992)
3. H. Ehren stein, "Production and Shape Memory Effect of Nickel-Titan", Proceedings of the International Confer -ence on Martensitic Transformations, pp. 1083~1086, (1986)
4. 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)
5. C. M. Wayman, "形狀記憶合金의應用", 日本金屬學會報, 第19卷, 第5號, pp. 26~32, (1980)
6. 박영칠, 오세욱, 조용배, 허정원, 이명열, "형상기억합금의 반복 변형특성과 피로현상에 관한 연구", 한국해양공학회지, 제6권 제11호, pp. 87~95, (1992)
7. 川口捨, 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卷 第521號, pp. 150~155, (1990)
8. 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卷, 第6號, pp. 546~554, (1986)
9. C. M. Wayman, and T. W. Duerig, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys", Butterworth-Heinemann, pp. 3~20, (1990)